



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
Programa de Pós-graduação em Química



FELIPE NASCIMENTO ANDRADE

***EMPREGO DE POLÍMERO HÍBRIDO
POLI(VINILIMIDAZOL)-SÍLICA IMPRESSO
IONICAMENTE PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE
CHUMBO COM POSTERIOR
DETERMINAÇÃO POR TS-FF-AAS***

Alfenas/MG
2010

FELIPE NASCIMENTO ANDRADE

***EMPREGO DE POLÍMERO HÍBRIDO
POLI(VINILIMIDAZOL)-SÍLICA IMPRESSO
IONICAMENTE PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE
CHUMBO COM POSTERIOR
DETERMINAÇÃO POR TS-FF-AAS***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Alfenas/MG
2010

FELIPE NASCIMENTO ANDRADE

***EMPREGO DE POLÍMERO HÍBRIDO
POLI(VINILIMIDAZOL)-SÍLICA IMPRESSO
IONICAMENTE PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE
CHUMBO COM POSTERIOR DETERMINAÇÃO POR TS-
FF-AAS***

A Banca examinadora, abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Química Analítica.

Aprovada em 01/10/2010

Prof. :Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. :Dr. Pedro Orival Luccas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. :Dra. Clésia Cristina Nascentes

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me manter firme, apesar das dificuldades e ter me dado essa graça de mais uma conquista.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade concedida.

Ao Departamento de Ciências Exatas e seus funcionários, especialmente técnicos pela ajuda e apoio técnico.

Aos meus queridos irmãos e familiares pelo carinho, amizade, companheirismo e pelos deliciosos momentos de felicidade.

Ao Prof. César Ricardo Teixeira Tarley pela orientação e confiança.

Ao Prof. Pedro Orival Luccas pelos ensinamentos, conversas, contribuição no exame de qualificação e colaborações que ajudaram a enriquecer o meu trabalho.

Aos professores Diogo Teixeira Carvalho e Lázaro Moscardini D' Assunção pela amizade, apoio e pelas contribuições à minha formação acadêmica.

A todos os GRANDES amigos que fiz nesta cidade, por tornarem meus dias mais agradáveis e felizes: Dayene, Lara, Priscila, Gabriel, aos colegas do LQAI (Amanda, Ariadne, Ayla, Bruno, Camila, Fernanda, Giovana, Helô, Isabella, Jorge, Lets, Lucimara, Luiz Fernando, Mariana, Poly, Solange, Thiago, Vivian), os quais levarei comigo do lado esquerdo do peito. Vocês foram os principais “suportes” durante minha jornada nesta cidade, grande família que me proporcionou excelentes momentos de descontração e companheirismo.

Em especial à Jaqueline, pelos quase seis anos de convivência diária, compartilhando tantas histórias, momentos de alegrias, tristezas, entre outros, que passamos juntos. Você sempre terá um lugar especial, obrigado pela amizade, carinho, confiança e incentivo.

E um agradecimento muito especial àqueles que foram, são e sempre serão os principais responsáveis por chegar onde cheguei: meus pais, Gil e Wanda. Agradeço a vocês todo amor, carinho, apoio, incentivo, compreensão, dedicação e auxílio desde a graduação e por muitas vezes terem desistido de seus próprios sonhos para realizarem o meu – AMO VOCÊS.

*“De Tudo ficaram três coisas:
a certeza de que ele estava sempre começando,
a certeza de que era preciso continuar e a
certeza de que seria interrompido antes de terminar.*

*Fazer da queda um passo de dança,
do medo uma escada,
do sono uma ponte,
da procura um encontro”*

(Fernando Sabino)

RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese de um polímero híbrido impresso com íon (IIP) e sua aplicação na adsorção seletiva de íons Pb^{2+} , com posterior determinação por TS-FF-AAS. O polímero híbrido foi preparado a partir do [3-(metacrilato)propil]trimetoxisilano e 1-vinilimidazol, sendo utilizado para pré-concentração de Pb^{2+} um sistema de análise em fluxo. A caracterização do polímero foi realizada através de espectroscopia de infravermelho, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. O sistema de pré-concentração foi otimizado utilizando ferramentas quimiométricas (planejamento fatorial e matriz de Doehlert). As variáveis otimizadas foram: pH (6,46), tampão fosfato 9,0 mmol L⁻¹, vazão de pré-concentração de 4,0 mL min⁻¹ e eluente (HNO₃) 0,5 mol L⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS mostraram que a adsorção dos íons Pb^{2+} no IIP acontece em um processo exotérmico e espontâneo, devido os valores negativos de entalpia e energia livre de Gibbs. Estudos de interferentes foram realizados partir de soluções binárias nas seguintes proporções, 1:1; 1:10; 1:100 (m/m) analito/interferente, respectivamente. Os íons investigados foram: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} . Após as condições otimizadas, o método apresentou limites de detecção e quantificação de 0,75 e 2,5 $\mu g L^{-1}$, respectivamente, e faixa linear de 5,0 a 65,0 $\mu g L^{-1}$ ($r = 0,9995$), enquanto a precisão do método (repetibilidade, $n=10$) foi de 5,0 e 3,6% para soluções de 10,0 e 60,0 $\mu g L^{-1}$, respectivamente. Os parâmetros fator de pré-concentração (PF), índice de consumo (IC) e eficiência de concentração (CE), foram 128, 0,16 mL e 25,6 min⁻¹, respectivamente. O coeficiente de seletividade para o IIP foi comparado com o coeficiente de seletividade do NIP (polímero não impresso) para misturas binárias de Pb^{2+}/Cd^{2+} , Pb^{2+}/Zn^{2+} e Pb^{2+}/Cu^{2+} , onde os valores dos coeficientes de seletividade relativa (k') obtidos foram de 64,9, 16,0 e 9,3. O método proposto foi aplicado com sucesso para determinação de Pb^{2+} em diferentes amostras de águas, urina e material certificado (DORM-3 Proteína de peixe), com valores de recuperação satisfatórios.

Palavras-chaves: Análise Química-métodos. Íons- síntese química. Polímeros – química. Chumbo. Espectrofotometria Atômica.

ABSTRACT

The current work presents the synthesis of an ion imprinted hybrid polymer (IIP) and its application on the selective adsorption of Pb^{2+} ions, with posterior determination by TS-FF-AAS. The hybrid polymer was prepared by using [3-(methacryloxy)propyl]trimethoxysilane and 1-vinylimidazole, in which an flow injection system was employed for the Pb^{2+} preconcentration. Polymer characterization was carried out by infrared spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy. The preconcentration system was optimized by using chemometric tools (factorial design and Doehlert matrix). The optimized variables were: pH (6.46), buffer concentration at 9.0 mmol L^{-1} , preconcentration flow rate at 4.0 mL min^{-1} and 0.5 mol L^{-1} eluent (HNO_3). The thermodynamic parameters ΔH , ΔG and ΔS showed that Pb^{2+} adsorption towards IIP is an exothermic and spontaneous process due to the negative values of enthalpy and energy free from Gibbs. Interferent studies were carried out from binary solutions in the following ratios, 1:1; 1:10; 1:100 (m/m) analyte/interferent, respectively. The ions studied were: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} . Under optimized conditions, the method presented limits of detection and quantification of 0.75 and $2.5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectively, and linear analytical curve from 5.0 up to $65.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0.9995$). The parameters preconcentration factor (PF), consumptive index (CI) and concentration efficiency (CE) were found to be 128 , 0.16 mL and 25.6 min^{-1} , respectively. The selectivity coefficient of ion imprinted polymer was compared with the selectivity coefficient of NIP (*non imprinted polymer*) for the $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ binary mixtures, which the respective values of relative selectivity coefficient (k') of 64.9 , 16.0 and 9.3 were obtained. The proposed method was successfully applied for Pb^{2+} determination in different types of water samples, urine and certified reference material (DORM-3 Fish Protein) with satisfactory recovery values.

Key words: Chemical Analysis – methods. Ions - chemical synthesis. Polymer – chemistry. Lead. Atomic Spectrometry

LISTA DE FIGURAS

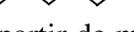
Figura 1 -	Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica () preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ().....	26
Figura 2 -	Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero ().....	26
Figura 3 -	Formação de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos ().....	27
Figura 4 -	Materiais produzidos através do processo sol-gel.....	29
Figura 5 -	Percentual de publicações nos 10 últimos anos de um total de 944, referente ao uso dos polímeros molecularmente impressos.....	31
Figura 6 -	Esquema da síntese dos polímeros impressos.....	32
Figura 7 -	Exemplos de reagentes de ligação cruzada utilizados na impressão molecular.....	35
Figura 8 -	Exemplos de iniciadores radiculares empregados na impressão molecular.....	36
Figura 9 -	Número de artigos publicados sobre materiais molecularmente impressos utilizando extração em fase sólida.....	36
Figura 10 -	Rota de síntese esquemática e mecanismo de reconhecimento do polímero inorgânico impresso com íon.....	39
Figura 11 -	Representação esquemática da técnica TSFFAAS.....	40
Figura 12 -	Esquema de síntese para obtenção do polímero.....	44
Figura 13 -	Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo.....	45
Figura 14 -	Espectro de infravermelho para os polímeros IIP e NIP.....	53
Figura 15 -	Curvas termogravimétricas dos adsorventes IIP e NIP.....	54
Figura 16 -	Microscopia eletrônica de varredura do IIP e NIP.....	55
Figura 17 -	Diagrama de Pareto.....	57
Figura 18 -	Correlação entre as respostas previstas pelo modelo linear e os valores observados experimentalmente.....	60
Figura 19 -	Correlação entre as respostas previstas pelo modelo quadrático e os valores observados experimentalmente.....	62
Figura 20 -	Superfície de resposta relacionando concentração do pH e concentração do eluente (CE).....	63
Figura 21 -	Superfície de resposta relacionando concentração do pH e concentração do tampão(CT).....	65
Figura 22 -	Efeito do tempo de agitação na % de adsorção de chumbo no IIP.....	66
Figura 23 -	Isoterma de adsorção de Pb ²⁺ no IIP.....	67
Figura 24 -	Isoterma de Langmuir-Linear na adsorção de Pb ²⁺ no IIP.....	68
Figura 25 -	Isoterma de Freundlich-Linear na adsorção de Pb ²⁺ no IIP.....	69
Figura 26 -	Isoterma de adsorção de Pb ²⁺ na SGII e ajuste dos dados empregando isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.....	69
Figura 27 -	Estudo de Qt para diversos tempos de agitação.....	72
Figura 28 -	Modelo cinético pseudo-primeira-ordem.....	73

Figura 29 -	Modelo cinético pseudo-segunda-ordem.....	73
Figura 30 -	Curva analítica com procedimento de pré-concentração.....	74
Figura 31 -	Curva analítica com procedimento sem procedimento de pré-concentração.....	75
Figura 32 -	Curva de <i>Breakthrough</i>	82
Figura 33 -	Linearização da equação de Van't Hoff.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Limites permitidos para chumbo total.....	20
Tabela 2 -	Exemplos de trabalhos publicados para determinação de metais empregando a extração em fase sólida	24
Tabela 3 -	Monômeros tipicamente usados no preparo dos MIP.....	33
Tabela 4 -	Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial 2^4	46
Tabela 5 -	Fatores, níveis e respostas obtidas a partir do planejamento fatorial completo e variância.....	57
Tabela 6 -	Níveis dos fatores na Matriz de Doehlert.....	58
Tabela 7 -	Análise de variância para ajuste do modelo linear	59
Tabela 8 -	Análise de variância para ajuste do modelo quadrático.....	61
Tabela 9 -	Equações das isotermas de adsorção e estimativas dos parâmetros das isotermas ajustadas com respectivo erro padrão (EP) e coeficiente de determinação R^2	70
Tabela 10 -	Capacidade máxima adsorptiva para chumbo de alguns adsorventes.....	71
Tabela 11 -	Valores de Q_t (mg Pb^{2+} /g de adsorvente) para diferentes tempos de agitação.....	71
Tabela 12 -	Parâmetros da cinética de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.....	72
Tabela 13 -	Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de chumbo.....	78
Tabela 14 -	Parâmetros relacionados ao efeito de impressão (K_d, k, k') para Pb^{2+} e Cd^{2+}	79
Tabela 15 -	Parâmetros relacionados ao efeito de impressão (K_d, k, k') para Pb^{2+} e Zn^{2+}	79
Tabela 16 -	Parâmetros relacionados ao efeito de impressão (K_d, k, k') para Pb^{2+} e Cu^{2+}	79
Tabela 17 -	Avaliação do sinal para Pb^{2+} na presença de interferentes em diferentes proporções.....	81
Tabela 18 -	Valores da variação da energia de Gibbs, relacionados à constante (k) e aos valores de variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) obtidos experimentalmente.....	84
Tabela 19 -	Determinação de chumbo em amostras de água mineral, de torneira e mar simulada e amostra de urina.....	85
Tabela 20 -	Determinação de chumbo em material certificado de referência.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS -	“Atomic Absorption Spectrometry” – Espectrofotômetro de absorção atômica
AIBN -	2-Azoisobisbutonitrila
ANOVA -	Análise de variância
C-18 -	Polimetiloctadecil
CETESB -	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CMA -	Capacidade máxima adsortiva
CONAMA -	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DLLM -	“ <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i> ” – Microextração líquido-líquido dispersiva
EC -	Eficiência de consumo
FA -	Frequência de amostragem
FAAS -	“Atomic Absorption Spectrometry with Flame” - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
FPC -	Fator de pré-concentração
GFAAS -	“Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace” - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
HPLC -	“ <i>High-performance liquid chromatography</i> ” - Cromatografia líquida de alta resolução
IC -	Índice de consumo
ICP-MS -	“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry” – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado
ICP-OES -	“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry” – Plasma Indutivamente Acoplado à Espectrometria de Emissão Ótica
IIP -	“Ion Imprinted Polymers”- Polímeros impressos ionicamente
K -	Coeficiente de seletividade
k' -	Coeficiente de seletividade relativo
K_d -	Coeficiente de distribuição
LC-MS -	“ <i>Liquid chromatography-mass spectrometry</i> ” – Cromatografia líquida de espectrometria de massas
LD -	Limite de detecção
LLE -	“ <i>Liquid-liquid Extraction</i> ” –Extração líquido-líquido
LPME -	“ <i>Liquid-Phase Microextraction</i> ” – Microextração em fase líquida
LQ -	Limite de quantificação
MAC -	“ <i>Methacrylate acid cysteine</i> ” - Cisteína metacrílica

MEV -	<i>“Scanning Electron Microscopy”</i> - Microscopia eletrônica de varredura
MIP -	<i>“Molecularly Imprinted Polymers”</i> - Polímeros molecularmente impressos
NIP -	<i>“Non imprinted polymers”</i> – Polímeros sem impressão iônica
PTFE -	Politetrafluoretileno
SPE -	<i>“Solid Phase Extraction”</i> – <i>Extração em fase sólida</i>
TEOS -	Tetraetoxisilano
TGA -	<i>“Thermogravimetric analysis”</i> - Análise termogravimétrica
THF -	Tetrahidrofurano
TS-FF-AAS -	<i>“Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry”</i> – <i>“Espectrometria de Absorção Atômica com tudo na chama e aerossol térmico”</i>
UV -	Ultravioleta
WHO -	<i>“World Health Organization”</i> – Organização mundial de saúde

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	Chumbo: Ocorrências, principais usos e toxicologia	18
2.2	Métodos de pré-concentração	20
2.2.1	<i>Extração em fase sólida</i>	21
2.3	Materiais adsorventes usados em SPE	22
2.4	Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	25
2.5	Processo sol-gel	28
2.6	Materiais Quimicamente Impressos	31
2.7	Termospray	40
3	OBJETIVOS	41
4	PARTE EXPERIMENTAL	42
4.1	Materiais e equipamentos	42
4.2	Reagentes e soluções	43
4.3	Preparação do Material Adsorvente	43
4.3.1	<i>Preparação do polímero híbrido orgânico – inorgânico</i>	43
4.4	Sistema de pré-concentração em fase sólida	44
4.5	Procedimento de otimização do método de pré-concentração	45
4.5.1	<i>Planejamento fatorial de dois níveis</i>	45
4.6	Avaliação do efeito de impressão no IIP	46
4.7	Construção da isoterma de adsorção	47
4.7.1	<i>Modelos cinéticos</i>	48
4.7.1.1	<i>Modelo de pseudo – primeira – ordem</i>	48
4.7.1.2	<i>Modelo de pseudo – segunda – ordem</i>	49
4.7.2	<i>Termodinâmica de Adsorção</i>	49
4.7.2.1	<i>Propriedades Termodinâmicas</i>	49
4.8	Estudo da capacidade exaustiva	51
4.9	Preparo das amostras empregadas nos testes de exatidão	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	<i>Caracterização do adsorvente</i>	52
5.1.1	<i>Espectros de infravermelho</i>	52
5.1.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	53
5.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	54
5.2	Otimização multivariada do sistema de pré-concentração em fluxo	55

5.2.1	<i>Planejamento fatorial de dois níveis.....</i>	55
5.2.2	<i>Otimização utilizando planejamento Doehlert para três fatores.....</i>	58
5.3	Isoterma de adsorção	66
5.4	Parâmetros Cinéticos.....	71
5.5	Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração em fluxo de Pb²⁺.....	74
5.6	Teste de Seletividade.....	78
5.7	Estudo de Interferentes	79
5.8	Estudo da capacidade exaustiva.....	82
5.9	Propriedades termodinâmicas.....	83
5.10	Exatidão do Método e Aplicação em Amostras	85
	CONCLUSÃO.....	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

A poluição por metais pesados é um dos mais preocupantes problemas da humanidade, principalmente no caso do chumbo (MACDONALD et al., 2000). O descarte indevido de baterias, a utilização indiscriminada de herbicidas e fungicidas, a queima de gasolina e vários tipos de processos industriais são responsáveis pela emissão desse metal (RHUE et al., 1992; MCLAUGHLIN et al., 1996). A presença de chumbo em organismos vivos causa severa intoxicação podendo, em alguns casos, apresentar biomagnificação contaminando toda a cadeia alimentar. Em seres humanos a principal fonte de intoxicação provém da ingestão de alimentos animais e vegetais (DUDKA; MILLER, 1999).

Um grande problema é que íons chumbo são encontrados em baixas concentrações e em diferentes amostras, o que torna-se constante e necessário o aprimoramento e/ou desenvolvimento métodos analíticos para a determinação do elemento supracitado visando tomadas de decisão acerca do grau de contaminação das amostras. Neste contexto, existe uma série de técnicas analíticas destinadas à determinação de baixas concentrações de íons metálicos em diversas matrizes. Em especial, cita-se a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), devido a sua simplicidade, robustez, baixos custos relativos (aquisição e manutenção) e por possuir boa seletividade (WELZ; SPERLING, 1999). No entanto, uma limitação desta técnica se caracteriza no fato de, muitas vezes, não possuir a sensibilidade adequada. Com o intuito solucionar esta desvantagem, alguns trabalhos foram propostos baseados na introdução de tubos (metálicos ou de quartzo) posicionados sobre a chama (ROBINSON, 1962), onde a técnica de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (TS-FF-AAS) é considerada a mais recente.

A TS-FF-AAS baseia na atomização das espécies via formação de um termospray na extremidade de um capilar inserido em um tubo aquecido na chama de um espectrômetro de absorção atômica (FAAS), que atua como o sistema de nebulização total (GÁSPÁR; BERNDT, 2000). Essa proposta foi resultado de uma simples combinação entre a espectrometria de absorção atômica com atomização em fornos aquecidos (ROBINSON, 1962) e a eficiente nebulização via formação de *sprays* térmicos, já utilizada na inserção de amostras em outras técnicas como ICP OES (RASPOTNIK et al., 2002; GROTTI et al., 2004) e espectrometria de massas (WEI et al., 2002), bem como, ainda, no acoplamento de diferentes técnicas, como LC-MS (JORABCHI et al., 2005; MONTASER et al., 1991), ICP-MS (VANHOE et al., 1994), dentre outras aplicações (LI et al., 2005; AMIRAV et al., 2005).

Métodos de pré-concentração também são empregados com sucesso visando o aumento da detectabilidade da técnica FAAS, onde aqueles baseados na extração em fase sólida são os mais utilizados, pois apresentam menor consumo de reagentes, se comparado a extração líquido-líquido, simplicidade e facilidade de automação (CAMMEL, 2003).

Diversos tipos de adsorventes são utilizados na extração em fase sólida, como por exemplo, nanotubos de carbono, resinas de troca iônica, celulose, alumina, espuma de poliuretano, sílica modificada (C₁₈) entre outros. Apesar desta gama de materiais, cabe salientar que a busca por novos adsorventes que apresentem alta seletividade continua sendo de grande interesse, pois de maneira geral, alguns adsorventes convencionais, em especial a sílica modificada (C₁₈) requerem agentes complexantes auxiliares para conferir melhor seletividade ao método, com conseqüente gasto de reagentes na análise (ANTONIO et al., 2007; QUEIROZ et al., 2000).

Neste contexto, têm sido desenvolvidas estratégias analíticas que permitem obter materiais seletivos baseadas no reconhecimento biomolecular de muitos processos biológicos, como a replicação do DNA, interação antígeno-anticorpo, enzima-substrato, entre outros (HAUPT, 2003). Nesses sistemas, as biomacromoléculas possuem sítios receptores capazes de se ligarem seletivamente a uma molécula ou íon, na presença de outros com estruturas análogas. Mas devido algumas limitações como seu elevado custo, necessidade de purificação, dificuldade de obtenção e instabilidade, vários estudos, têm sido propostos a fim de substituir os materiais biológicos por materiais sintéticos que apresentem o mesmo grau de seletividade (MARX, 1995; PICHON, 1995).

Materiais quimicamente impressos com moléculas (MIP – *molecularly imprinted polymers*) ou íons (IIP - *ion imprinted polymers*) apresentam diversas vantagens se comparados com os materiais biológicos (enzimas e anticorpos), como fácil preparo, baixo custo, possibilidade de síntese em ambientes diversos, tais como presença de ácidos, bases e solventes, bem como estabilidade em altas temperaturas e pressões (HAUPT, 2000; DAÍ et al., 2000). As vantagens do emprego de IIP em métodos de pré-concentração acoplados on-line com técnicas espectroanalíticas podem ser encontradas em trabalhos de revisão da literatura (RAO et al., 2004; RAO et al., 2006).

Os IIP podem ser classificados como polímeros orgânicos e inorgânicos, os quais se diferem na estratégia de síntese, bem como nos monômeros empregados. Os IIP orgânicos são preparados mediante uso de monômeros, reagentes de ligação cruzada e iniciadores radicalares orgânicos, podendo ser sintetizados via processo em *bulk*, precipitação ou suspensão. Durante a síntese de IIP orgânicos, uma variedade de monômeros funcionais

comercialmente disponíveis pode ser avaliada dependendo do tipo de *template* testado, conferindo assim uma ampla aplicabilidade destes materiais. Enquanto nos IIP inorgânicos, geralmente emprega-se TEOS (tetraetoxisilano) como agente de ligação cruzada responsável pela formação da rede polimérica, sendo o processo de síntese baseado no processo sol-gel. O efeito de impressão iônica nestes materiais se dá pelo uso de um precursor funcional que contém grupos funcionais capaz de ligar ao íon metálico, conferindo assim a seletividade ao adsorvente (DAI et al., 2000; HOFFMANN et al., 2006). Os IIP inorgânicos preparados via processo sol-gel possuem como vantagem, a possibilidade de controle dos poros do material, bem como maior estabilidade térmica em relação aos IIP orgânicos.

Mediante as características intrínsecas dos polímeros orgânicos e inorgânicos, estudos na área de ciência de materiais têm mostrado que polímeros híbridos orgânico-inorgânicos oferecem características desejadas que não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares e multifuncionais (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996). Assim, materiais porosos, termicamente estáveis e multifuncionais podem ser concebidos por meio da síntese de polímeros híbridos. Contudo, apesar das características dos referidos materiais, nota-se ausência de estudos voltados ao emprego de polímeros híbridos ionicamente impressos como adsorventes de íons metálicos.

De acordo com o exposto, o objetivo da presente trabalho foi avaliar o desempenho da seletividade de um polímero híbrido orgânico-inorgânico ionicamente impresso para pré-concentração em fluxo de íons chumbo em amostras ambientais, biológicas e de material certificado com determinação em TS-FF-AAS. Não obstante, também foram realizados estudos relativos a capacidade adsorptiva do IIP híbrido, bem como estudos cinéticos e termodinâmicos relativos de adsorção.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Chumbo: Ocorrências, principais usos e toxicologia

O chumbo é um elemento que vem sendo utilizado desde os tempos mais remotos, sendo um dos primeiros metais a ser explorado pelo homem, desde 3500 a.C. É um metal abundante na crosta terrestre, quase sempre encontrado como galena (PbS), cerrusita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄), mas também sendo encontrado livre e em associação com outros elementos (PURVES, 1985). O metal apresenta maleabilidade, resistência e é considerado um mau condutor de eletricidade. Apresenta dois estados de oxidação, Pb²⁺ e Pb⁴⁺ os quais são estáveis e considerados tóxicos (LARSEN; SCHIERUP, 1981).

O chumbo tende a formar compostos com ânions que apresentam baixa solubilidade como hidróxidos, carbonatos e fosfatos. Portanto, a quantidade de chumbo que permanece solúvel nas águas superficiais, dependendo do pH e da salinidade, é de baixa concentração (SILVEIRA; SANTA ANNA, 1990).

O chumbo é um poluente que pode ser encontrado na água e no ar. No ar é derivado de emissões de automóveis, quando é usado como agente antidetonante na forma de chumbo tetraetílico na gasolina. No Brasil este antidetonante foi substituído pelo etanol, mas em outros países continua a ser utilizado, sendo um problema de proporções alarmantes em regiões industrializadas e em conglomerados urbanos, onde grande número de veículos está nas rodovias (MA et al., 1994; MERCIER et al., 2002).

Na água, o chumbo está presente em efluentes industriais como, por exemplo, naqueles procedentes de indústrias de baterias e mineradoras. O chumbo e seus compostos também são utilizados em eletrodeposição, metalúrgica, materiais de construção, alimentos, plásticos entre outros, tendo sido responsável por várias intoxicações (MA et al., 1994; MERCIER et al., 2002).

Os alimentos que comumente apresentam maior teor de chumbo são cereais (exceto arroz), carnes, vegetais verdes, frutas, café torrado e moído. O pão, os cereais e as bebidas são responsáveis tipicamente, por aproximadamente 35% da ingestão diária de chumbo, sendo o restante derivado de outros alimentos (SERRANO et al., 1998).

O chumbo não apresenta nenhuma função fisiológica conhecida sobre o organismo de seres humanos e animais. Os processos fisiológicos de absorção, distribuição, armazenamento e eliminação do metal são influenciados por fatores endógenos (constituição genética, fatores

antropométricos, estado de saúde) e fatores exógenos, tais como carga de trabalho, exposição simultânea a outras substâncias, drogas, álcool e fumo (WEN; WILKES, 1996).

O chumbo é altamente tóxico e é também considerado carcinogênico, sendo o envenenamento por este metal já conhecido ao longo dos anos. Chumbo inorgânico é em geral um inibidor metabólico e enzimático (como a maioria dos metais pesados). A contaminação por este elemento pode ocorrer por via respiratória, por inalação de partículas, absorção cutânea por contato com acetato de chumbo e chumbo orgânico, mas principalmente por ingestão de alimentos e bebidas contaminados (SILVEIRA; SANTA ANNA, 1990).

Quando o chumbo é liberado ao meio ambiente seus compostos tendem a se acumular nos solos e sedimentos, sendo que, devido à baixa solubilidade e degradação microbiológica, eles se mantêm acessíveis à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo. Um dos maiores problemas e efeitos do chumbo inorgânico estão na habilidade de retirar cálcio dos ossos e ficar na forma de reservatório para a liberação ao longo do tempo (de AZEVEDO et al., 2003).

Uma intoxicação crônica por este metal pode levar a uma doença denominada saturnismo, que ocorre na maioria das vezes em trabalhadores expostos ocupacionalmente. Outros sintomas da exposição crônica pelo chumbo podem ser caracterizados por tonturas, irritabilidade, dor de cabeça e perda de memória, indicando que a lesão pode ter ocorrido no sistema nervoso central. Por outro lado a exposição aguda é caracterizada pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, diarreias e vômitos (OPAS/OMS, 1999).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (Norma 195-2005) estabelece para chumbo o valor de referência de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ como parâmetro de boa qualidade para águas subterrâneas. Valores acima deste valor apresentam riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana. Segundo a Resolução N°357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água, águas doces (águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%), águas salobras (águas com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%) e águas salinas (águas com salinidade igual ou superior a 30%) os teores de chumbo indicados são listados na Tabela 1:

Tabela 1 - Limites permitidos para chumbo total, segundo Portaria 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA.

Classe de água	Chumbo Total Permitido (mg L⁻¹)
Águas Doces-Classe 1	0,01
Águas Doces-Classe 2	0,01
Águas Doces-Classe 3	0,033
Águas Salinas-Classe 1	0,01
Águas Salinas-Classe 2	0,21
Águas Salobras-Classe 1	0,01
Águas Salobras-Classe 2	0,21

Regulamentações nacionais e internacionais estabelecem limites máximos admissíveis de metais tóxicos em águas destinadas ao consumo humano. Cita-se, por exemplo, o máximo admissível para chumbo em água potável de 0,01 mg L⁻¹ segundo a ANVISA, 2004 e WHO (World Health Organization, 2004).

Em função da relevância toxicológica, o monitoramento de teores de chumbo em diferentes amostras, tais como amostras de interesse ambiental e alimentício, torna-se necessário e motiva a busca pelo desenvolvimento e aprimoramento de metodologias suficientemente sensíveis e seletivas.

2.2 Métodos de pré-concentração

Apesar do desenvolvimento da instrumentação ocorrido nas últimas décadas, à determinação dos analitos em amostras reais ainda apresenta muitos inconvenientes, e por isso, a criação de métodos analíticos de separação e pré-concentração vem se destacando como uma alternativa atrativa em ciências analíticas (STALIKAS, 2002; TRABRIZI, 2007).

As etapas de separação/pré-concentração baseiam-se em diferentes processos como eletroquímicos, precipitação ou co-precipitação (ELÇI, et al., 1997). Outras técnicas de pré-concentração muito utilizadas incluem a extração líquido-líquido convencional (FERREIRA et al., 2007); extração por ponto nuvem (KULICHENKO et al., 2007), extração em fase sólida (PEREIRA; ARRUDA, 2003; FERREIRA et al., 2007) e filtração em membrana (NARIN; SOYLAK, 2003).

A extração líquido-líquido (*Liquid-Liquid Extraction LLE*), que é muito utilizada como técnica de separação, apesar de sua eficiência na remoção de interferentes e na pré-concentração de analitos, é um processo lento e responsável pela geração de grandes volumes de resíduos de solventes orgânicos (STALIKAS, 2002; WARDENCKI et al., 2007). Assim, a

extração líquido-líquido foi modificada e novas técnicas foram criadas como: a micro-extração líquido-líquido (*Liquid-Phase Microextraction LPME*) (LIU; LEE, 2000) e micro-extração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive Liquid-Liquid Microextraction DLLM*) (REZAEI et al., 2006; BERIJANI et al., 2006). O princípio dessas técnicas é similar da extração líquido-líquido, no entanto apresentam vantagens no tocante à minimização da utilização de solventes, simplicidade e baixo custo; contudo não deixa de ser uma técnica morosa (ZHAO et al., 2006; BERIJANI et al., 2006).

2.2.1 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction SPE*) é conhecida desde 1985, e consiste de uma coluna de extração contendo o material adsorvente podendo ser constituído por alguns adsorventes inorgânicos como alumina, carvão ativo, sílica, entre outros, ou adsorventes orgânicos como espuma de poliuretano, resinas quelantes, resinas de troca iônica entre outros (ANTONIO et al., 2007, QUEIROZ et al., 2000).

O procedimento comumente empregado em SPE é dividido em quatro etapas: i) condicionamento da coluna; ii) adição da amostra e adsorção do analito; iii) eliminação de interferentes e iv) eluição do analito e posterior análise do composto de interesse.

O condicionamento da coluna consiste em preparar a fase sólida utilizando um solvente apropriado, para que ocorra interação com o analito, a fim de proporcionar uma solvatação homogênea. Terminado esse processo de ativação da fase sólida é necessário remover o solvente responsável pela ativação (LANÇAS, 2004).

A próxima etapa consiste na percolação da amostra, assim, certo volume de uma solução de baixa concentração do analito percorre a coluna. As forças intermoleculares responsáveis pela interação entre analito e a fase sólida devem ser mais intensas do que a interação analito e solvente. Nessa etapa ocorrem três situações distintas: a) o analito e os interferentes são adsorvidos pelo material; b) o analito fica retido e uma fração de interferentes migra para fase móvel; c) o analito passa pela fase sólida e os interferentes ficam adsorvidos nessa fase (CAMEL, 2003; LANÇAS, 2004).

A etapa iii consiste na lavagem da fase sólida com um solvente adequado, eliminando os interferentes retidos na fase sólida. Isto ocorre quando é adicionado um solvente capaz de remover somente o interferente e não o analito de interesse (CAMEL, 2003).

Finalmente, a última etapa refere-se à dessorção do analito, onde um pequeno volume de eluente é capaz de romper a interação analito-adsorvente com a finalidade de extrair o

analito para a fase líquida. Os mecanismos de retenção e eluição dos analitos pelo adsorvente podem ocorrer por meio de interações eletrostáticas, dipolo-dipolo, dipolo induzido, íon dipolo e ligação de hidrogênio (TUZEN et al., 2005).

Como vantagens da SPE cita-se o baixo consumo de reagentes devido ao acoplamento com análise em injeção em fluxo, ausência de emulsão, rapidez, simplicidade e facilidade de automação sendo uma técnica versátil, que possibilita a determinação direta do elemento retido na fase sólida. Além destas vantagens vale ressaltar o alto fator de pré-concentração obtido com esta técnica. Levando-se em conta os sérios problemas de contaminação causados por elementos traços e, considerando que os limites admissíveis destes elementos pelos órgãos governamentais estão na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, faz-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias que permitam a pré-concentração do analito com seletividade e sensibilidade satisfatórias (BERRUETA et al., 1995; MARTIN-ESTEBAN, 2001).

2.3 Materiais adsorventes usados em SPE

Atualmente é grande o número de adsorventes empregados em SPE, sendo a escolha deste dependente do analito de interesse e da matriz. Alguns adsorventes podem ser citados, tais como sílica, celulose, resinas poliméricas, espuma de poliuretano, sílica modificada com grupos octil ou octadecil e adsorventes naturais (CAMEL, 20003).

Vale ressaltar que a capacidade de adsorção de um analito no material adsorvente é dependente da área superficial disponível e a cinética do processo. Como já foi dito anteriormente, o mecanismo de retenção do analito depende da natureza do adsorvente, e os principais mecanismos incluem adsorção, formação de quelatos, troca iônica, os quais são discutidos a seguir:

- i) A adsorção de elementos traços em adsorventes pode ocorrer por meio de interações de van der Waals ou hidrofóbicas (ocorrendo quando o solvente for pouco polar). A eluição é usualmente realizada com solventes orgânicos, tais com, etanol e metanol. A adsorção de espécies iônicas com este tipo de material pode ocorrer através da complexação do analito antes do processo de adsorção. A escolha do agente complexante pode levar a uma maior seletividade e especificidade do método (PYRZYŃSKA; WIERZBICKI, 2005; WANG et al., 2006).

- ii) Agentes quelantes tem sido usados na modificação de materiais adsorventes e adsorção dos íons metálicos. São diversos fatores que afetam a ligação do íon metálico com o adsorvente modificado entre eles, a natureza, a carga e o tamanho do íon; a natureza do átomo doador presente no ligante, pH e natureza do adsorvente. Esse tipo de material apresenta uma boa seletividade (CASSELLA et al., 2001; WANG et al., 2009).

- iii) Adsorventes com troca iônica contêm grupos funcionais catiônicos ou aniônicos podendo ocorrer à troca com o contra-íon. Durante a extração, o contra-íon é deslocado da fase sólida pelo analito na forma iônica, ficando ligada a parte iônica da fase sólida. Os principais fatores que influenciam na extração envolvendo troca iônica são pH, seletividade do contra-íon, força iônica, vazão de amostra e eluente (GUSHIKEM, 1991; EL-SHEIKH et al., 2007).

A Tabela 2 apresenta alguns trabalhos publicados na literatura baseados em pré-concentração em fase sólida de metais.

Tabela 2 - Exemplos de trabalhos publicados para determinação de metais empregando a extração em fase sólida

Analito	Adsorvente	Fator de pré-concentração	Técnica	Referência
Ni	IIP	11	GFAAS	NACANO et al., 2010
Cd	IIP	38,4	FAAS	SEGATELLI et al., 2010
Cd, Cu	XAD-2	28	FAAS	LEMOS et al., 2005
Cu	Sílica impressa	31,1	Espectrofotometria UV/Vis	de ÁVILA et al., 2010
U	Sílica	100	ICP OES	YOUSEFI et al., 2009
Ni, Co	Amberlite XAD-7	65, 120	FAAS	KUMAR et al., 2001
Cu, Cd, Zn	Amberlite XAD-4	102, 91, 62	TS-FF-AAS	LEMOS et al., 2008
Cd, Pb	Espuma Poliuretano	22, 37	FAAS	GAMA et al., 2006
Pb	Carvão ativado modificado	23	FAAS	QUINAIA et al., 2001
Co	C ₁₈	100	ICP-OES	KHORRAMI et al., 2006
Cr	Diaion SP-850	31	FAAS	SAYGI et al., 2008
Co, Ni	Amberlite XAD-7	100, 100	FAAS	TEWARI et al., 2000
Pb, Cd	Espuma de poliuretano	167, 250	FAAS	BURHAM, 2009

IIP = polímero impresso ionicamente

Apesar do número de trabalhos publicados envolvendo métodos de pré-concentração, verifica-se ao longo dos anos que o desenvolvimento de novos materiais adsorventes que apresentem propriedades superiores àqueles disponíveis comercialmente consiste em um dos objetivos das ciências analíticas associadas com ciências de materiais. De maneira geral, os novos materiais devem possuir as seguintes características: elevada resistência química, alta capacidade adsortiva, elevada seletividade, fácil síntese e baixo custo de produção. Neste contexto, materiais híbridos orgânico-inorgânicos associados à tecnologia de impressão

química se figuram como materiais estratégicos em química analítica, pois dependendo do procedimento de preparo, podem atender as características supracitadas (NACANO et al., 2010).

2.4 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser classificados como nanocompósitos com constituintes orgânicos e inorgânicos combinados intimamente. Estes materiais são definidos como sistemas homogêneos provenientes da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, ou ainda sistemas heterogêneos, onde a fase dispersa apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (SANCHEZ, 2005).

A combinação de componentes orgânicos e inorgânicos tem se mostrado muito atrativa, devido à variedade de propriedades proeminentes da mistura desses materiais. Os polímeros orgânicos apresentam características satisfatórias como, flexibilidade, tenacidade, baixa densidade e fácil preparo, já os inorgânicos exibem uma boa estabilidade mecânica e térmica (MATSUMURA et al., 2003; PATEL et al., 2006). As propriedades de um material híbrido não resultam apenas na soma das contribuições individuais de seus constituintes, mas, sim em um sinergismo que depende da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho da morfologia correspondente aos domínios. Vale ressaltar que, como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo muito utilizada para classificar os híbridos e suas classes (JOSÉ; PRADO, 2005; JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996). A seguir são descritas as classes em que estes materiais podem ser preparados:

Classe I: os componentes orgânicos e inorgânicos do polímero interagem através de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Devido à variedade de rotas de síntese para preparação, estes materiais podem apresentar produtos finais diferentes (JOSÉ; PRADO, 2005). Sendo assim a seguir são descritas algumas rotas sintéticas para preparação dessa classe:

- a)** Componentes orgânicos como corantes e catalisadores, podem ser imobilizados em uma rede polimérica, através da mistura homogênea entre soluções orgânicas e inorgânicas, utilizando em comum o mesmo solvente. No processo de policondensação os precursores inorgânicos, responsáveis pela formação da rede polimérica, e as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas no ponto de

gel e encontram-se imobilizadas nos interstícios da rede polimérica, mesmo após a remoção do solvente (JOSÉ; PRADO, 2005), conforme demonstrado na Figura 1:

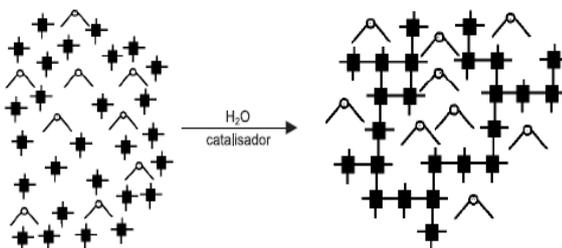


Figura 1 - Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica () preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ().

- b)** Monômeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica. A polimerização ocorre na presença de processos de radiação UV, aquecimento ou na presença de iniciadores de polimerização, o polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando assim uma rede interpenetrante (JOSÉ; PRADO, 2005), conforme podemos observar na Figura 2:

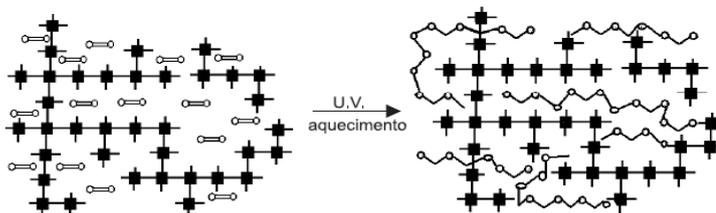


Figura 2 - Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero ().

- c)** Pode ocorrer também a formação de duas redes simultâneas independentes, a partir dos precursores orgânicos e inorgânicos, sem nenhuma ligação química entre as fases (JOSÉ; PRADO, 2005). Neste caso, o produto pode ser uma verdadeira rede polimérica interpenetrante.

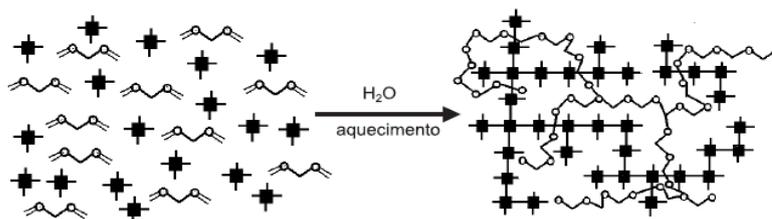
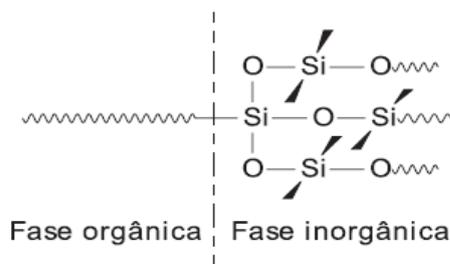
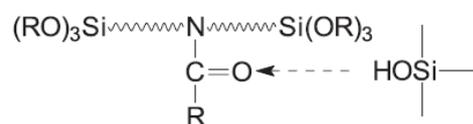


Figura 3 - Formação de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos ()

Classe II: Nesta classe os materiais híbridos orgânico-inorgânico, estão ligados por ligações covalentes entre as fases orgânicas e inorgânicas (JOSÉ; PRADO, 2005).



Classe III: Esta classe baseia-se na combinação dos dois tipos de interação descritos na classe I e II. Um exemplo deste híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos terminais alcoxissilanos hidrolisáveis $\text{Si}(\text{OR})_3$, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, entre outros) (JOSÉ; PRADO, 2005).



Os materiais híbridos apresentam uma infinidade de combinações devido sua fácil preparação e modificação, conferindo diferentes contribuições nas propriedades finais do material resultante. Esses materiais apresentam uma aplicabilidade em diversas áreas, como no desenvolvimento de sensores químicos (CALVO-MUNOZ et al., 2002), aplicações ópticas (SANCHEZ et al., 2000), biomateriais (ZOPPI et al., 1999), em catálise (FARRUSSENG et al., 2000), revestimentos (MACKENZIE; BESCHER, 1998), aplicações cromatográficas (SILVA et al., 2003), preparo de adsorventes (RAMAN; BRINKER, 1995) e materiais compósitos (OCHI et al., 2001). No entanto, vale destacar que independente da natureza dos precursores orgânicos e inorgânicos, e dos tipos de aplicações, um fator muito importante é o processo utilizado para obtenção desses materiais (BRINKER; SCHERER, 1990).

A aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo processo sol-gel tem sido empregada com sucesso em métodos de extração/pré-concentração de espécies químicas (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996).

2.5 Processo sol-gel

Durante as últimas décadas o processo sol-gel tem sido extensivamente empregado na síntese de importantes materiais, como cerâmica, vidros, compósitos, e híbridos orgânico-inorgânicos (MAMMERI et al., 2005).

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido, e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (HIRATSUKA et al., 1995; MAMMERI et al., 2005). O processo sol-gel ocorre quando uma solução coloidal transforma-se em gel, através de ligações entre as partículas e espécies moleculares, formando uma rede polimérica.

O processo sol-gel apresenta inúmeras vantagens, como alta pureza, homogeneidade, condições sintéticas simples, fácil acesso a partir do uso de precursores organometálicos, solventes orgânicos e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas (HENCH; WEST, 1990; JUDEINSTEIN; SANCHEZ et al., 1996; MAMMERI et al., 2005).

Outra característica importante deste processo é a possibilidade do controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor domínio do processo global, e a possibilidade de se obter materiais com características e propriedades pré-planejadas. No processo sol-gel podemos obter diversos tipos de materiais, o que vai depender da estratégia de síntese utilizada como também a forma de secagem desses materiais as quais serão responsáveis pelas propriedades finais dos mesmos, como podemos observar na Figura 4 (LIVAGE et al, 1988):

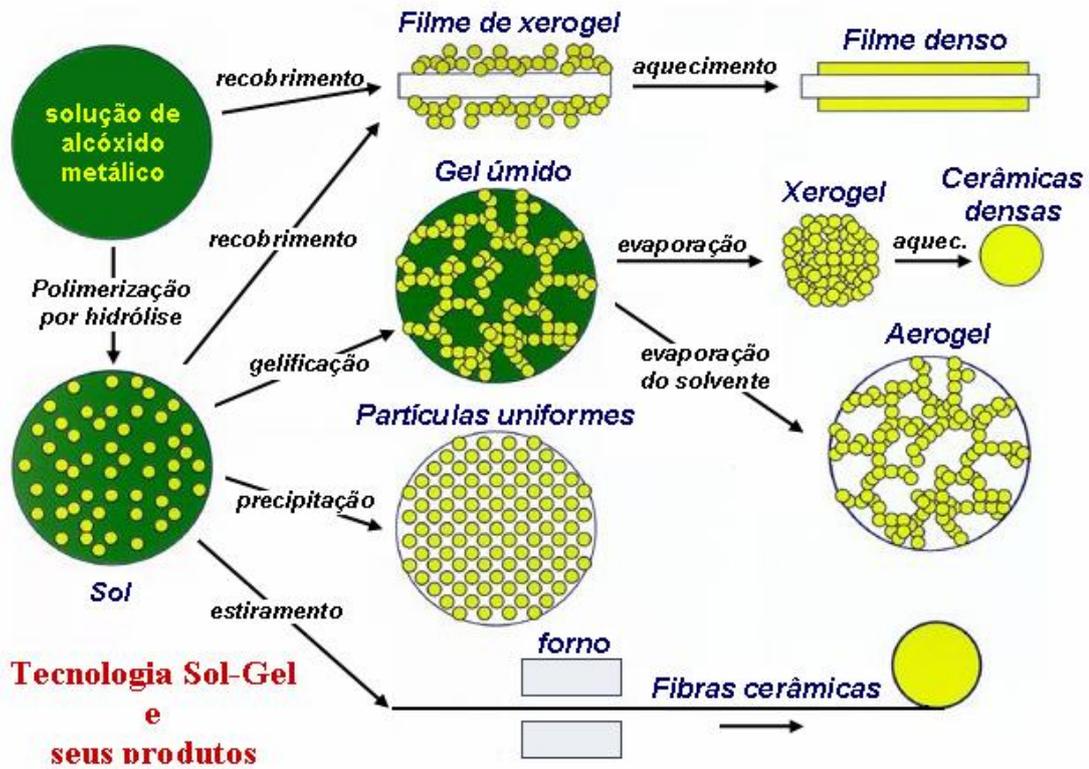
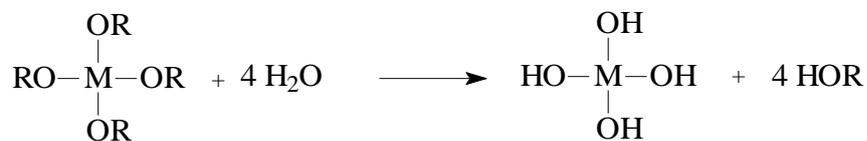


Figura 4 - Materiais produzidos através do processo sol-gel (BRINKE ;SCHERER, 1990)

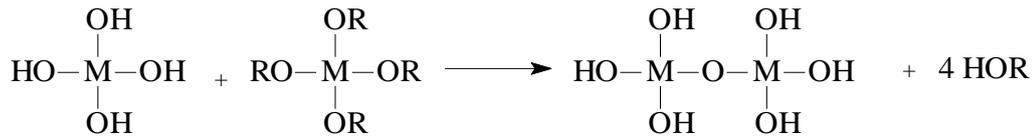
A química do processo sol-gel é baseada na reação de hidrólise e condensação de precursores funcionais. Os precursores mais utilizados neste tipo de síntese são alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ ($R =$ metil, etil, propil, isopropil, butil e terc-butil, etc), devido à alta eletronegatividade do grupamento alcóxido ($-OR$), faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos (ESTEVEES et al., 2004). A seguir, é demonstrada a etapa de hidrólise de um alcóxido gerando um hidróxido metálico, $M-OH$:



Reação de Hidrólise

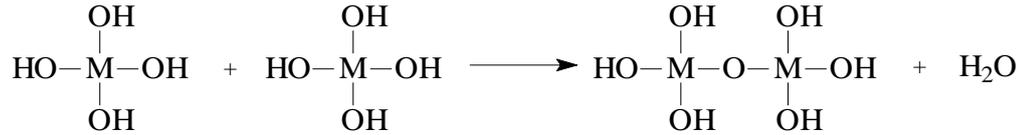
A próxima etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies $M-OH$, levando à formação de ligações $-M-O-M-$. Este processo pode ser conduzido por dois mecanismos distintos (ESTEVEES et al., 2004):

Na alcoxilação ocorre a reação da espécie $M-OH$ com moléculas do precursor, com eliminação de uma molécula de álcool, como pode ser observado:



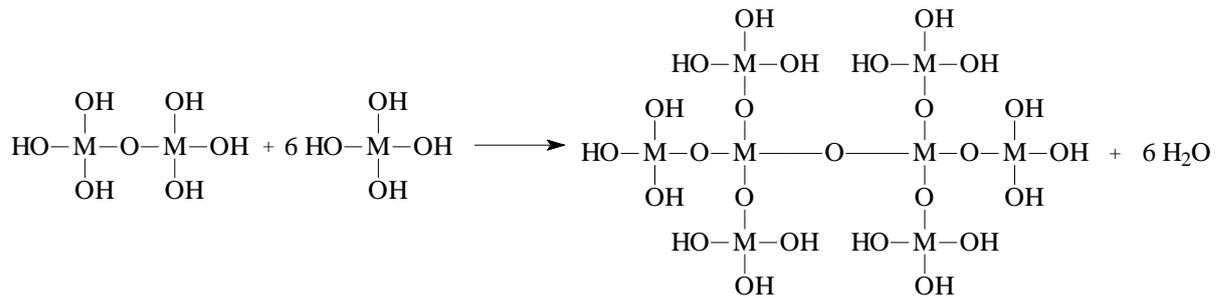
Reação de condensação a partir de uma alcoilação

Na oxilação, duas moléculas M-OH reagem entre si, eliminando moléculas de água:



Reação de condensação a partir de uma oxilação.

Com isso, observa-se a ocorrência de vários estágios de condensação que levam à formação de uma rede polimérica.



Reações de policondensação originando a formação da rede polimérica

As reações de hidrólise e condensação podem ocorrer de várias formas e diferentes direções, o que vai depender da estrutura do precursor funcional e das condições das reações, fazendo com que os materiais resultantes apresentem diferentes estruturas. Por outro lado, o uso de precursores inorgânicos como silsesquioxanos, possibilita obter materiais homogêneos e com melhor grau de organização local. Provavelmente a homogeneidade e uma melhor organização das fases, estão associadas à ponte orgânica entre os grupos hidrolisáveis, mantendo-se intactas no decorrer das reações de hidrólise e condensação (SANCHEZ et al., 2005).

O controle das variáveis (tais como tempo, temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração dos reagentes, etc.) no processo sol-gel é de extrema importância, quando determinada característica quer ser alcançada. Sendo estes fatores determinantes para

estabelecer as características finais do material, como também a porcentagem de hidrólise, condensação e homogeneidade do produto (JOSÉ; PRADO, 2005).

2.6 Materiais Quimicamente Impressos

O conceito de impressão baseado na interação molecular é muito antigo, mas, sua aplicação em diversos campos está em constante desenvolvimento. Os primeiros exemplos de impressão molecular pelo uso de polímeros orgânicos sintéticos foram relatados por Kiefer et al. e Wulff e Sarhan em 1972, e desde então tem encontrado aplicações em diversos processos de separação (cromatografia, eletroforese capilar e extração em fase sólida). Na Figura 5, constata-se predominância dos trabalhos envolvendo extração em fase sólida utilizando o conceito de impressão molecular. No entanto, outras aplicações podem ser feitas, tais como: microreatores, catálise, enzimas artificiais e reconhecimento de elementos em biosensores e quimiosensores (TAKEUCHI; HAGINAKA, 1999; SELLERGREN, 2001).

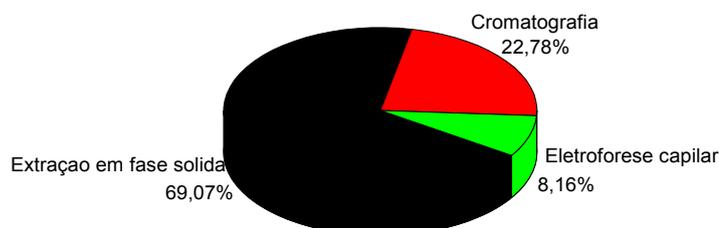


Figura 5 - Percentual de publicações nos 10 últimos anos de um total de 944, referente ao uso dos polímeros molecularmente impressos. Pesquisa realizada no banco de dados do *Web of science* com as seguintes palavras chave: molecular imprinting and chromatography, molecular imprinting and solid phase extraction e molecular imprinting and capillary electrophoresis. Acesso em 09/04/2010.

A técnica de impressão molecular é aplicada a diferentes tipos de moléculas tais como enzimas, proteínas, hormônios, nucleotídeos, fármacos, aminoácidos e açúcares, denotando sua importância em diversas áreas em especial a química analítica, bioquímica e ciências farmacêuticas (ANDERSSON et al., 1995).

O princípio de impressão molecular consiste na síntese de uma matriz polimérica com ligação cruzada em torno de uma molécula molde, com posterior remoção desta, sendo formado um sítio seletivo ao molde, como pode ser observado na Figura 6. Os materiais poliméricos molecularmente são conhecidos como MIP (*Molecularly Imprinted Polymers*) (HAUPT; MOSBACH, 2000).

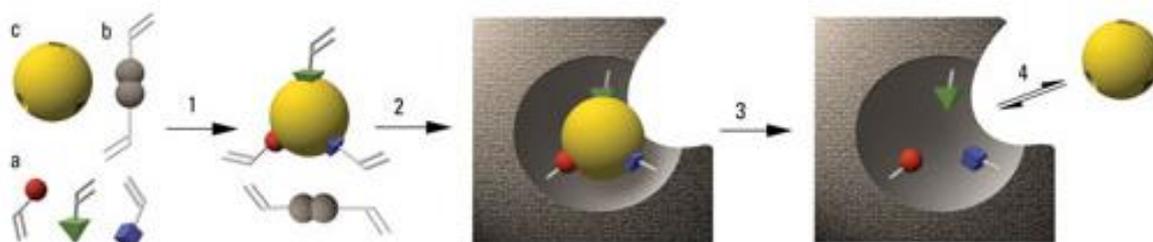
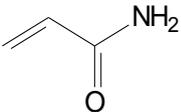
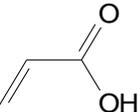
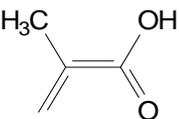
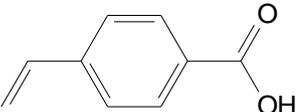
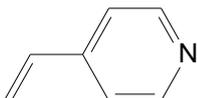
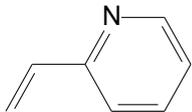
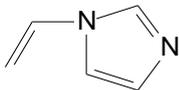
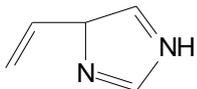


Figura 6: Esquema da síntese dos polímeros impressos [4]. a) monômeros funcionais, b) agente de ligação cruzada, c) Analito (molde), 1) os monômeros funcionais são complexados a molécula molde. 2) Copolimerização entre os monômeros funcionais e o agente de ligação cruzada. 3) Após a polimerização ocorre a formação da rede polimérica em torno do molde. 4) Remoção do molde, deixando o polímero com as cavidades seletivas (HAUPT, 2003).

Martin-esteban (2001) e Tarley et al., (2005), fizeram uma revisão exhaustiva sobre a síntese dos polímeros impressos. Segundo os autores, o primeiro passo para a síntese de polímeros impressos é a escolha da estrutura molecular da molécula molde que determina o tipo de monômero funcional a ser utilizado na síntese. O molde, por sua vez, não pode ser polimerizável, deve ser estável ao aquecimento ou radiação UV, dependendo das condições da reação (CORMACK; ELORZA, 2004). É importante destacar a escolha de um molde que possua uma rigidez conformacional aumentando assim a afinidade e seletividade no reconhecimento molecular (AL-KINDY et al., 2000).

No processo de reconhecimento molecular, o monômero funcional é de extrema importância, sendo que, este está diretamente envolvido na formação das ligações químicas na molécula molde dos sítios impressos (AL-KINDY et al., 2000). Com isso, é necessária uma avaliação dos grupos funcionais presentes na molécula molde para que seja feita uma melhor escolha do monômero funcional, permitindo assim a formação de interações intermoleculares mais efetivas com os analitos (YAN; RAMSTROM, 2005). Na Tabela 3 estão reunidos alguns monômeros empregados no preparo dos MIP.

Tabela 3 - Monômeros tipicamente usados no preparo dos MIP

Monômero funcional	Nome do monômero	Tipos de ligações
	Acrilamida	Ligação de hidrogênio
	Ácido acrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido metacrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido p-vinilbenzóico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	4-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	2-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	1-Vinilimidazol	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	4-Vinilimidazol	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais

Conforme demonstrado na Tabela 3 observa-se que os monômeros apresentam diferentes formas de interação, sendo estes responsáveis para que haja uma complementaridade entre os monômeros e o molde utilizado. Assim, analitos contendo grupos funcionais ácidos tem melhor impressão em monômeros contendo grupos funcionais básicos e vice-versa (AL-KINDY et al., 2000; CORMACK; ELORZA, 2004).

A interação estabelecida entre o molde e o monômero funcional determina qual o método de impressão molecular a ser usado, podendo ser covalente, não covalente ou semi-covalente (CARO et al., 2006). As ligações covalentes são reversíveis, entre o monômero funcional e a molécula molde, fazendo com que o analito possa ser extraído e se ligue

novamente aos sítios ativos do polímero através deste tipo de interação, vale destacar que, este tipo de interação não é muito utilizado devido à restrição de poucos monômeros funcionais, dificultando assim a sua obtenção. Polímeros impressos preparados por meio de interações não-covalentes entre o monômero e analito, tais como dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio, eletrostática, hidrofóbica ou de transferência de carga, são majoritariamente utilizados, tendo em vista a sua fácil preparação bem como a variedade de monômeros funcionais disponível no mercado. Já as semi-covalentes ocorrem através de um híbrido de algum dos dois primeiros métodos sendo formadas inicialmente ligações covalentes e as ligações não covalentes são formadas durante o reconhecimento molecular do analito (YAN; RAMSTRÖM 2005; CARO et al., 2006; QIAO et al., 2006).

O solvente empregado durante a síntese do polímero desempenha um papel importante na estabilidade entre as interações do molde e do monômero funcional promovendo a solubilização do meio, não interferindo na interação analito-monômero, e sendo responsável pelas interações entre os analitos e os sítios de ligação, além de, influenciar as características morfológicas que o material irá apresentar (CORMACK; ELORZA, 2004; TARLEY et al., 2005, SPIVAK, 2005)

Para que os sítios de ligação adquiram uma estrutura rígida é adicionado ao meio reacional um reagente de ligação cruzada. Este tem como função gerar uma matriz polimérica rígida, dando forma ao polímero impresso e manter os grupos funcionais fixos nas cavidades seletivas do material (CORMACK; ELORZA, 2004). Na Figura 7 são apresentados alguns reagentes de ligação cruzada mais utilizados na síntese de materiais impressos.

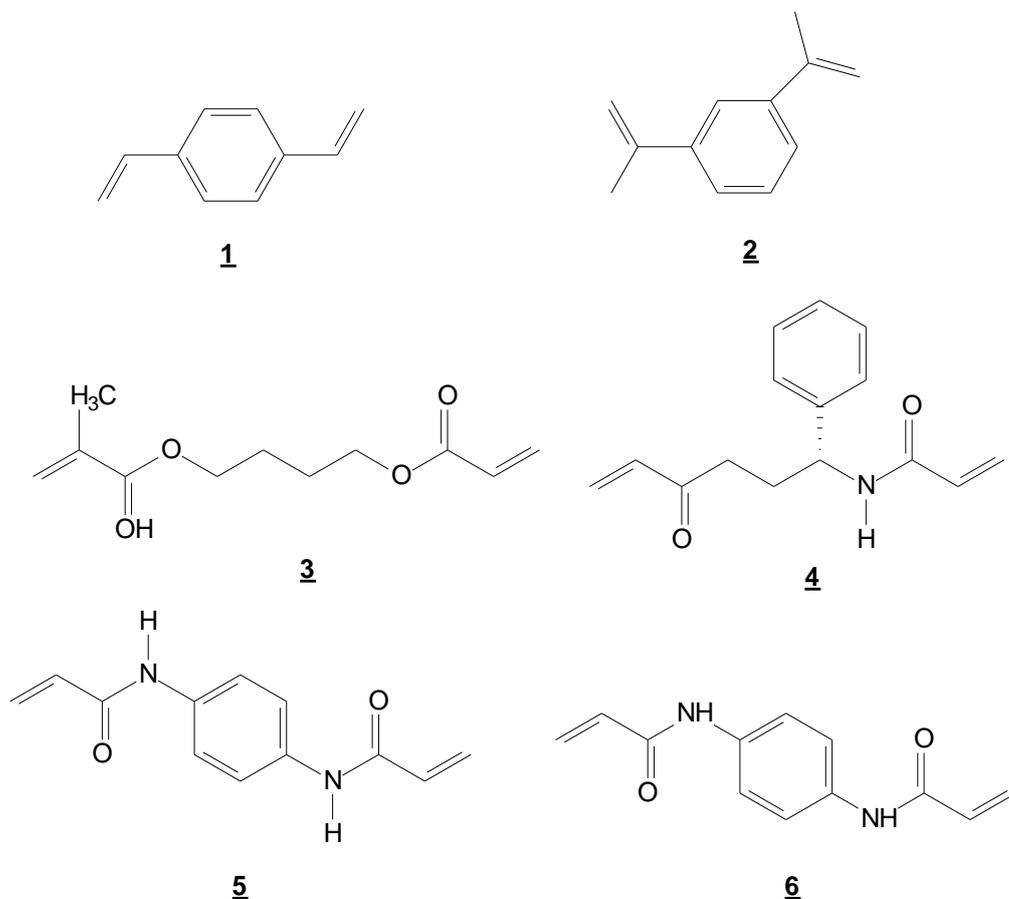


Figura 7 - Exemplos de reagentes de ligação cruzada utilizados na impressão molecular. 1) *p*-divinilbenzeno (DVB), 2) 1,3-diisopropenil benzeno (DIP), 3) etileno glicol dimetacrilato (EGDMA), 4) N,O-bisacrilóil-L-fenilalaninol, 5) 1,4 fenilenodiacrilamida, 6) N,N'-fenilendiacrilamida

Em uma reação de polimerização após adição do reagente de ligação cruzada é acrescentado um iniciador radicalar ao meio reacional. Esse, por sua vez sofre quebra em sua estrutura, ou por radiação UV ou aquecimento, gerando radicais responsáveis pelo início da reação de polimerização (CORMACK; ELORZA, 2004). A Figura 8 apresenta alguns exemplos de iniciadores típicos empregados com essa finalidade.

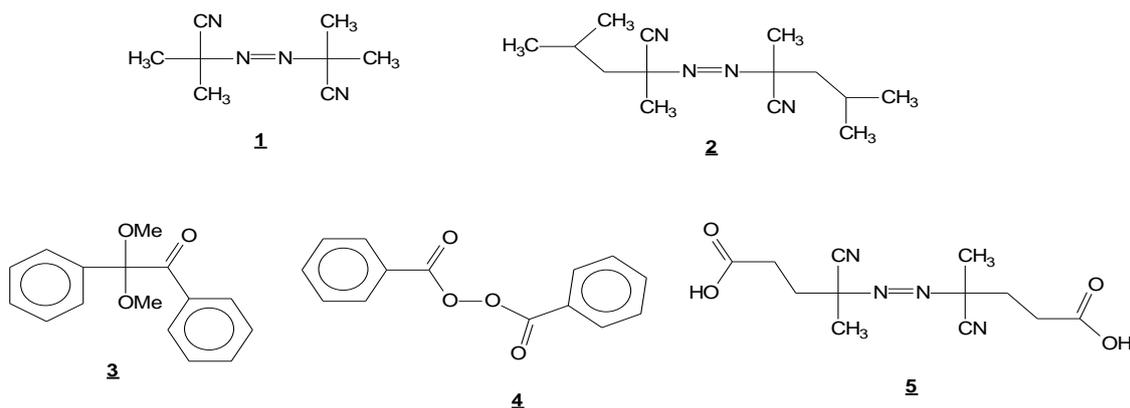


Figura 8 - Exemplos de iniciadores radicalares empregados na impressão molecular: 1) 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN); 2) azo-bis-dimetilvaleronitrila (ABDV); 3) dimetilacetal de benzila; 4) peróxido de benzoíla (BPO) e 5) ácido 4,4'-azo-bis (4-ciano pentaenóico).

Os estudos sobre MIP têm aumentado consideravelmente a partir da década de 90, com diversas aplicações, especialmente na ciência de separação, por exemplo, na extração em fase sólida, cromatografia e eletroforese capilar (YANG et al., 2006).

A Figura 9 representa o número de publicações ao longo dos últimos 10 anos envolvendo materiais molecularmente impressos utilizados em extração em fase sólida.

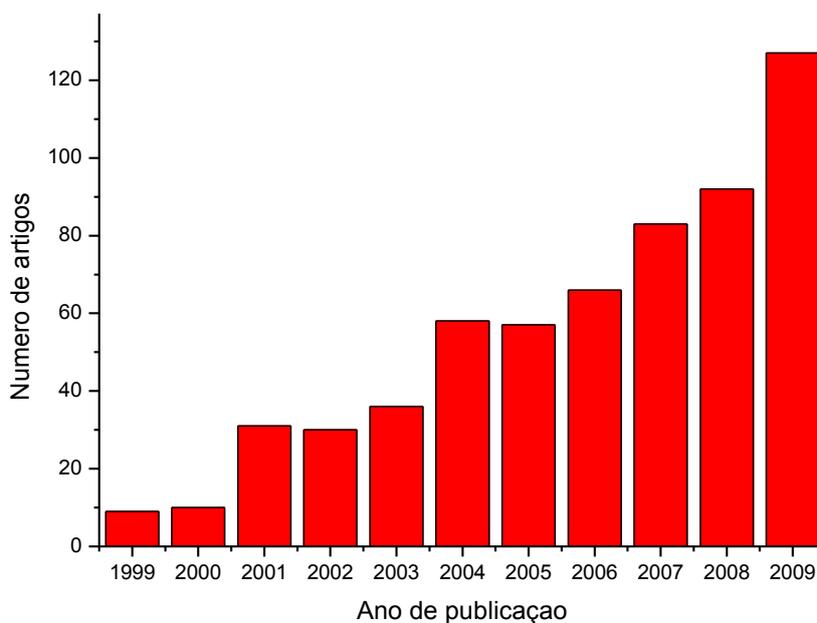


Figura 9 - Número de artigos publicados sobre materiais molecularmente impressos utilizando extração em fase sólida. Pesquisa realizada no banco de dados do *Web of science* com as seguintes palavras chave: molecular imprinting and solid phase extraction. Acesso em 09/04/2010.

Os materiais impressos também podem ser sintetizados utilizando, como molde, íons metálicos, conhecidos como os polímeros impressos com íons que são semelhantes aos MIP, porém com reconhecimento de íons metálicos ou ânions. Os IIP apresentam diversas aplicações como à extração em fase sólida, separação de membranas, catálise, cromatografia e no desenvolvimento de sensores. O número de artigos, que caracterizam o termo polímero impresso com íon, iniciou em 1976, e aumentou drasticamente sobre os últimos anos (RAO et al., 2006).

O bom desempenho dos IIP depende da estratégia de síntese e das condições reacionais, sendo que os IIP podem ser divididos em orgânicos, inorgânicos e orgânico-inorgânicos (MARX et al., 1995).

A síntese dos polímeros orgânicos é realizada em um sistema homogêneo onde todos os reagentes (monômero, analito, solvente, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) são misturados. A reação ocorre na ausência de oxigênio sob fluxo de N₂ ou Ar sendo induzida com aquecimento e/ou radiação UV. Nessa síntese é empregada a polimerização em *bulk*. O oxigênio deve ser eliminado no meio reacional, pois retarda a reação de polimerização radicalar. Finalmente, o sólido polimérico é moído, peneirado e submetido à lavagem com solvente para a extração do analito (TARLEY et al., 2005).

Os IIP orgânicos preparados pelo método de polimerização em “*bulk*” apresentam estruturas desfavoráveis para rápida transferência de massa do analito para o monômero e estudos demonstraram que este tipo de polimerização conduz a partículas irregulares. A polimerização por precipitação de microesferas/gels e a polimerização por suspensão conduz a grânulos uniformes com diâmetro entre 5 e 50 µm, sendo essas mais utilizadas no emprego de extração/pré-concentração IIP (DAI et al., 2000; RAO et al., 2006).

O primeiro trabalho desenvolvido com IIP foi publicado na década de 70, onde Nishide e Deguchi sintetizaram um polímero (polivinil-piridina) na presença de íons Cu²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ e Hg²⁺ (NISHIDE et al., 1976). Denizli et al., 2005 sintetizaram um IIP para a remoção de chumbo. A síntese foi realizada por polimerização em suspensão com emprego de ácido glutâmico metacrílico (MAGA) como monômero ligante e hidroxietil metacrilato (HEMA) como agente de ligação cruzada. Estudos de seletividade com os íons Cd²⁺ e Hg²⁺, atestaram a seletividade do método para extração de Pb²⁺.

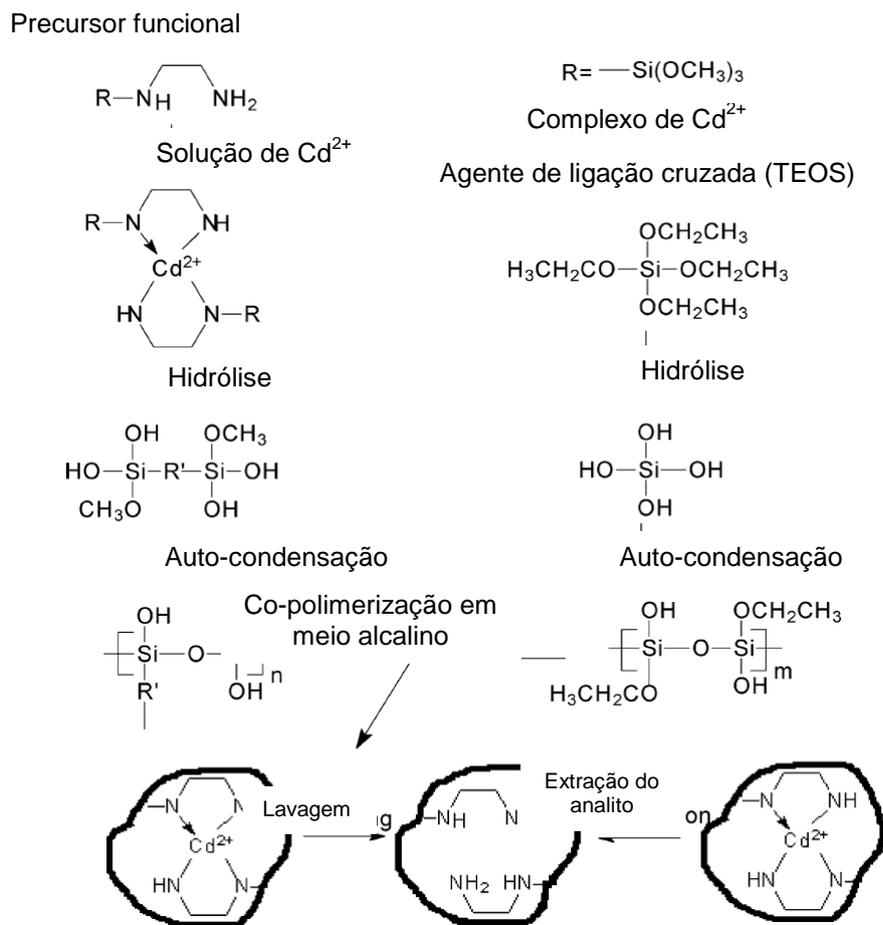
Recentemente, Dakova et al., (2009) desenvolveram um método para extração seletiva de íons Hg²⁺ para IIP com posterior determinação por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). O polímero foi sintetizado com ácido metacrílico como monômero ligante e

trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTM) como reagente de ligação cruzada. A seletividade do método foi atestada após extração de Hg^{2+} na presença de Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . Liu et al., (2005) demonstraram a síntese de IIP para extração seletiva de Hg^{2+} , onde foi investigado o efeito na capacidade seletiva do polímero quando sintetizado com dois monômeros (diazó-aminobenzeno e vinilpiridina), utilizando etilenoglicol dimetacrilato como reagente de ligação cruzada e 2-azoisobisbutonitrila como iniciador radicalar. Os resultados mostraram que a síntese preparada na presença dos dois monômeros rendeu um IIP com maior seletividade.

Os exemplos mencionados de IIP compreendem polímeros orgânicos e o bom desempenho seletivo extrator destes materiais depende da otimização dos parâmetros reacionais. Além dos polímeros orgânicos, os IIP podem ter natureza inorgânica. Para os IIP inorgânicos, materiais com elevada área superficial são obtidos pelo processo sol-gel com emprego de tetraetoxissilano (TEOS) como agente de ligação cruzada responsável pela formação da rede polimérica.

Apesar dos materiais inorgânicos apresentarem alta seletividade e afinidades, desvantagens em relação a pobre acessibilidade do analito alvo ao sítio de ligação são notadas (PARK et al., 1999). Assim, a cinética de adsorção/dessorção é desfavorável devido à lenta transferência de massa do analito (LU; YAN, 2003).

A Figura 10 representa a rota esquemática de síntese de um IIP pelo método sol-gel e o mecanismo de reconhecimento do IIP pelo íon.



$R = \text{Trimetoxisilano}$

Figura 10 - Rota de síntese esquemática e mecanismo de reconhecimento do polímero inorgânico impresso com íon (SAY et al., 2003).

Diante de algumas desvantagens apresentadas pelos IIP inorgânicos, Dai et al., (2000) relataram a síntese de materiais híbridos, com a combinação de propriedades orgânicas e inorgânicas em um mesmo material. Devido à grande possibilidade de combinação e a grande variabilidade funcional dos compostos orgânicos, materiais com estabilidade mecânica e térmica podem ser obtidos. A combinação desses componentes orgânicos e inorgânicos pode produzir materiais com propriedades únicas vale ressaltar que não serão somente contribuições individuais tanto dos constituintes orgânicos e inorgânicos, mas também a soma dessas contribuições o que tem levado ao grande interesse para a obtenção desses materiais híbridos.

2.7 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS – *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

O Termospray foi originalmente desenvolvido por Vestal et al. em 1978 como uma interface entre a cromatografia líquida e a espectrometria de massas. Em espectrometria atômica, o aquecimento do tubo era feito eletricamente para manter a temperatura constante, e desta forma limitava o uso da técnica a poucos elementos (Gaspar e Berndt, 2000).

Em contraste Gaspar e Berndt, 2000 propõem o TS-FF-AAS, no qual um tubo metálico é posicionado sobre a chama do espectrômetro de absorção atômica funcionando como um atomizador. A solução contendo o analito é transportado através de um capilar cerâmico conectado ao tubo aquecido pela chama. O capilar é aquecido simultaneamente com o tubo pela chama do espectrômetro de absorção atômica. Alcançando a extremidade quente do capilar o líquido vaporiza-se parcialmente e um aerossol é formado. Por fim, o aerossol é vaporizado dentro do tubo, formando a nuvem atômica que absorve a radiação proveniente da lâmpada, como podemos observar na Figura 11. A partir deste trabalho surgiram várias determinações utilizando a espectrometria de absorção atômica com forno aquecido na chama (TS-FF-AAS) (ZHANG et al., 2000).

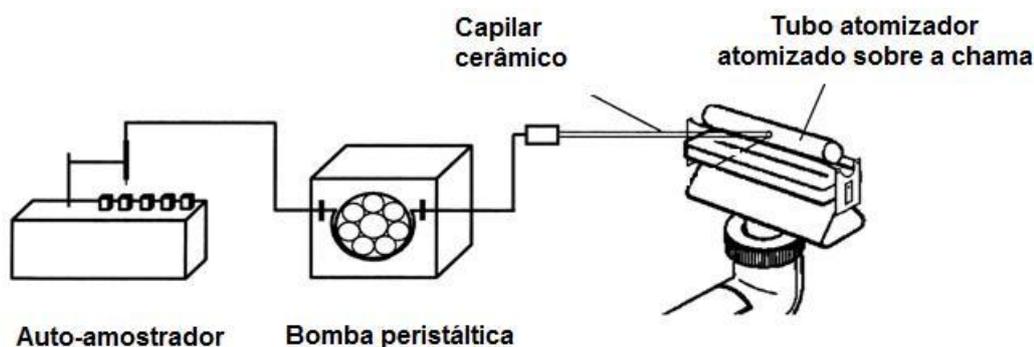


Figura 11 - Representação esquemática da técnica TS-FF-AAS (GÁSPÁR; BERNDT, 2000).

Além disso, muitos dos trabalhos aplicaram sistemas concentradores acoplados à técnica TS-FF-AAS, o que permitiu um incremento maior na sensibilidade analítica, resultando em métodos com limites de detecção ainda mais baixos (PEREIRA et al., 2004; TARLEY; ARRUDA, 2005)

3 OBJETIVOS

Objetivo geral: Avaliar o desempenho de um polímero híbrido orgânico-inorgânico ionicamente impresso e avaliar sua utilização como adsorvente em sistema de pré-concentração de chumbo para a determinação em amostras de interesse ambiental, clínico e amostras biológicas.

Objetivos Específicos:

- Síntese e caracterização dos polímeros impresso e não-impresso;
- Otimizar de forma multivariada o sistema de pré-concentração de íons Pb^{2+} ao IIP;
- Efetuar avaliação comparativa do efeito do polímero impresso ionicamente (IIP) com o polímero não impresso (NIP);
- Construir isoterma de adsorção para íons Pb^{2+} para o IIP;
- Determinar as figuras de mérito (limite de detecção e quantificação, exatidão, precisão e faixa linear) para a metodologia de pré-concentração proposta;
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos relativos à adsorção dos íons Pb^{2+} no IIP;
- Avaliar a aplicabilidade do método desenvolvido para determinação de Pb^{2+} .

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Shimadzu AA-6800, Tóquio, Japão) com nebulização térmica em tubo aquecido na chama (TS-FF-AAS), equipado com lâmpada de cátodo oco de chumbo e com lâmpada de deutério para correção de fundo. No sistema TS-FF-AAS foi utilizado um capilar cerâmico, tubo metálico de super-liga Ni, comprimento = 100 mm com $\text{Ø}_{\text{int}} = 10,0$ mm e $\text{Ø}_{\text{ext}} = 12,0$ mm, 6 orifícios com $\text{Ø} = 2,5$ mm, perpendiculares a um orifício com $\text{Ø} = 2,0$ mm. A lâmpada de cátodo oco foi operada a 8,0 mA e o comprimento de onda foi fixado em 283,3 nm. O sistema de pré-concentração foi construído utilizando uma bomba peristáltica ISMATEC, IPC (modelo ISMATEC IPC-08, Glattzbrugg, Suíça), equipada com tubos de Tygon[®] para propulsionar todas as amostras e reagentes. Um injetor comutador feito de Teflon[®] foi utilizado nas etapas de pré-concentração/eluição. Os tubos de transporte, são de PTFE (politetrafluoretileno) 0,8 mm de diâmetro. Os valores de pH das amostras foram medidos usando um pHmetro (Scott, Cambridge UK). A morfologia de todos os polímeros foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360 LV (Tóquio, Japão) com uma voltagem de aceleração eletrônica de 20 kV. As amostras foram previamente revestidas com um fino filme de carbono coberto com Au/Pd conectado em um equipamento Bal-TCE MED 020. As análises térmicas foram realizadas em um analisador termogravimétrico TA Instruments TGA 2950 (Califórnia, EUA), onde os polímeros foram aquecidos de 30 a 980°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sobre atmosfera de ar sintético. Um espectrômetro infravermelho (Perkin Elmer) FT-IR 1605 foi utilizado para elucidar os grupos funcionais presentes nos polímeros. Os experimentos foram efetuados usando discos de KBr para preparar as amostras dos polímeros e a faixa espectral variou de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® (Millipore®, Bedford, MA, USA), resistividade de 18,2 MΩcm. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A vidraria utilizada foi descontaminada em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas.

O material adsorvente foi preparado a partir de 1-vinilimidazol, tetrahidrofurano (THF), metacrilatopropiltrimetoxisilano, azoisobutilnitrila, tetraetoxisilano (TEOS) obtidos da Sigma-Aldrich, ácido clorídrico (HCl) (Merck, Darmstadt, Alemanha) e nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂] (Vetec, Brasil).

Solução padrão de trabalho de Pb²⁺ foi preparada, diariamente, a partir de diluições apropriadas de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Pb²⁺ (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Soluções de ácido nítrico, utilizadas como eluente nos sistemas de pré-concentração, foram preparadas pela diluição de ácido nítrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha) com água Milli-Q®.

As soluções tampão (acetato e fosfato) foram obtidas a partir dos respectivos sais (Merck), sem prévia purificação.

Todas as soluções usadas nos estudos de interferência contendo os íons Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ foram preparadas por diluição de soluções padrões de 1000 mg L⁻¹ (Vetec, Brasil).

4.3 Preparação do Material Adsorvente

4.3.1 Preparação do polímero híbrido orgânico – inorgânico

Primeiramente, adicionou-se em um balão de fundo redondo 0,8 g de Pb(NO₃)₂ e 8,9 g de 1-vinilimidazol em 50 mL de tetrahidrofurano (THF). Após 30 minutos de agitação adicionou-se 1,2 g de [3-(metacrilato)propil]trimetoxisilano, 0,016 g azoisobutilnitrila (AIBN) e 20 mL de THF, sendo mantidos em um frasco fechado na presença de nitrogênio por 10 horas a uma temperatura de 68°C. Decorrido este tempo, adicionou-se à mistura 3,9 g Tetraetoxisilano (TEOS), 500 µL de ácido clorídrico (HCl 2%) e 10 mL THF, mantendo a mistura em agitação por aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente, em seguida o material foi separado por filtração à vácuo. Após a síntese, os íons de Pb²⁺, retidos na cavidade seletiva no polímero foram removidos com sucessivas lavagens com HNO₃

2 mol L⁻¹, e seco a 60°C (CHANG et al., 2000), obtendo-se no final um rendimento de 86%. A representação sistemática da síntese do IIP é apresentada na Figura 12. Para avaliar as características seletivas do polímero sintetizado outro polímero sem adição de Pb²⁺ (NIP – *non imprinted polymer*) foi preparado paralelamente com intuito de avaliar a eficiência dos polímeros sintetizados frente à capacidade de adsorção e seletividade.

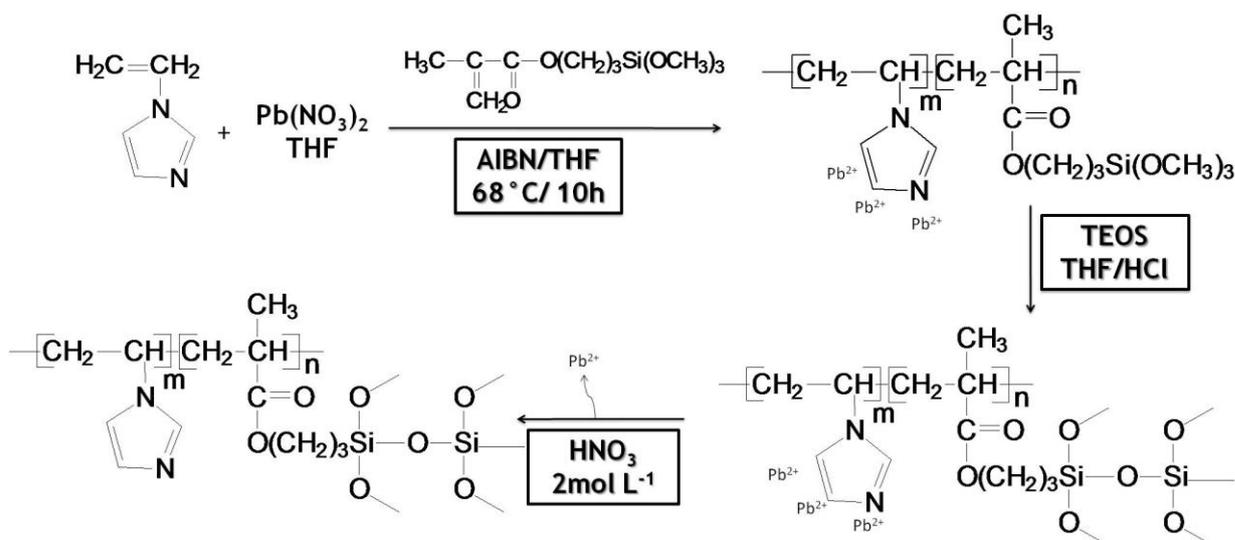


Figura 12 - Esquema de síntese para obtenção do polímero

4.4 Sistema de pré-concentração em fase sólida

O diagrama esquemático do sistema em fluxo de pré-concentração é mostrado na Figura 13. Na etapa de pré-concentração (A), o sistema operado com o injetor na posição de amostragem, a amostra na concentração de 50 µg L⁻¹, tamponada em pH 6,46 (tampão fosfato) é percolada através da mini-coluna de IIP (50 mg) a uma vazão de 4,0 mL min⁻¹ durante 5 minutos. Após esta etapa, comutando-se o injetor na posição de eluição (B) do analito, o eluente HNO₃ (0,5 mol L⁻¹) na vazão de 1,0 mL min⁻¹ elui os íons chumbo retidos no IIP, os quais são detectados por TS-FF-AAS.

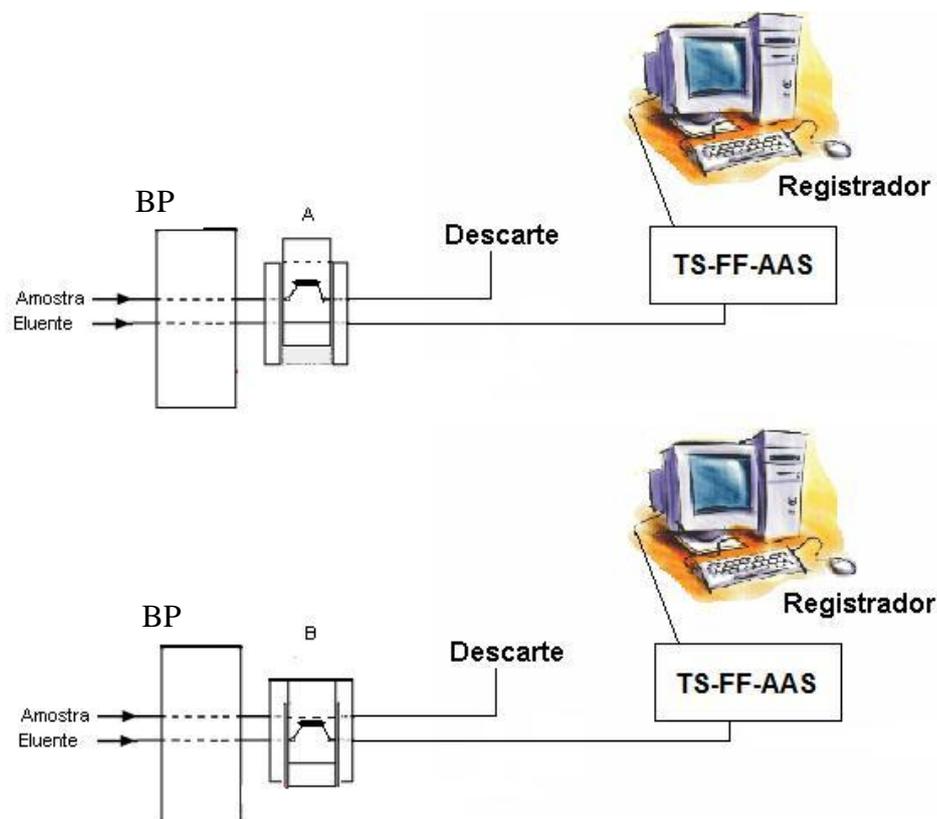


Figura 13 - Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo. Posição **A** = amostragem; Posição **B** = eluição do Chumbo; **BP**= bomba peristáltica; Eluente = HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; Volume de pré-concentração = 20 mL.

4.5 Procedimento de otimização do método de pré-concentração

Durante todo o processo de otimização, o sistema de pré-concentração “on-line” foi operado no modo de amostragem baseado no volume, usando-se 20 mL de uma solução de chumbo $50 \mu\text{g L}^{-1}$, percolados sobre 50 mg de IIP.

4.5.1 Planejamento fatorial de dois níveis

Para a otimização do método de pré-concentração foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^4 , a fim de obter as condições ótimas do experimento. Os fatores estudados foram: pH da amostra, concentração do tampão (CT), concentração do eluente (CE) e vazão de pré-concentração (VP). A Tabela 4 mostra os fatores e seus níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2^4 .

Tabela 4 - Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial 2⁴

Fatores	Níveis	
	Mínimo (-)	Máximo (+)
pH (Tampão fosfato)	6,1	8,1
Concentração do tampão (CT) (mol L ⁻¹)	0,01	0,1
Concentração do eluente (CE) (mol L ⁻¹)	0,5	1,0
Vazão de pré-concentração (VP) (mL min ⁻¹)	2	4

A partir da triagem destes fatores, empregou-se o planejamento Doehlert para os fatores mais significativos a fim de otimizar o método.

4.6 Avaliação do efeito de impressão no IIP

Para avaliar o efeito de impressão no IIP (polímero com impressão iônica), ou seja, a seletividade para os íons Pb²⁺ foram realizados estudos de adsorção de soluções binárias de Pb²⁺/Cu²⁺, Pb²⁺/Cd²⁺ e Pb²⁺/Zn²⁺ no IIP e NIP. Os íons concomitantes Cu²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ foram escolhidos neste estudo por serem divalentes, igualmente ao Pb²⁺ e, por apresentarem raio atômico semelhante. Estes experimentos foram realizados a temperatura ambiente, onde 50 mg do polímero foram adicionados a um frasco de polietileno e agitados durante 15 minutos com 20 mL de uma solução binária contendo 1 mg L⁻¹ de cada íon metálico, tamponada (pH 6,46) com 0,009 mol L⁻¹ de tampão fosfato (o pH e concentração do tampão adotado foram extraídos do procedimento de pré-concentração on-line). Após esta etapa, o sobrenadante foi coletado e a quantidade de Pb²⁺ foi determinada por GFAAS, ao passo que as concentrações de Cu²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ foram determinadas por FAAS. Com base nestes experimentos, foram determinados os parâmetros relacionados ao desempenho da seletividade do adsorvente, tais como coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente de seletividade (k) e coeficiente de seletividade relativo (k'). O coeficiente de distribuição de Pb²⁺ e concomitantes foi calculado a partir da equação (1):

$$K_d = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_f} \right] \times \frac{V(\text{mL})}{\text{massa of IIP}(\text{g})} \quad (1)$$

Onde C_i , C_f e V representam a concentração inicial, final e o volume da solução, respectivamente. O coeficiente de seletividade é definido como a relação entre o coeficiente de distribuição para os íons Pb²⁺ e o coeficiente de distribuição para os íons concomitantes.

Para fazer a comparação dos valores de k entre o polímero impresso e o polímero controle, ou seja, o coeficiente de seletividade relativo (k'), a seguinte equação (2) foi empregada. Esta equação permite uma estimativa do efeito da impressão na seletividade (ANDAÇU et al., 2006).

$$K' = \frac{K_{\text{Impresso}}}{K_{\text{Sem impressão}}} \quad (2)$$

4.7 Construção da isoterma de adsorção

Adsorção é um processo pelo qual um componente presente em um gás ou líquido adere à superfície de um sólido. Essa aderência se deve a presença de cargas na superfície do adsorvente e na espécie química envolvida, chamada de adsorbato, ou ainda por poros contidos na superfície do material. A intensidade do efeito de adsorção depende da temperatura, natureza, concentração do adsorvente e adsorbato, pH do meio, solubilidade do soluto, tempo de contato, agitação entre outros (DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA et al., 2001).

Os fenômenos de adsorção podem ser classificados em adsorção física, também chamados de fisissorção, ocasionada pelas interações entre as moléculas. É um processo reversível e rápido onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. E adsorção química conhecida como quimissorção é específica envolvendo interação entre o adsorvente e adsorbato com energia quase tão alta quando a formação de ligações químicas. A quimissorção ocorre apenas com a formação de monocamadas. (DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA et al., 2001).

A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que a maioria dos processos de adsorção é exotérmica. A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como a *isoterma de adsorção* (ZOUAGH et al., 2000).

A isoterma de adsorção foi obtida a partir do método de batelada, onde uma série de frascos de polietileno, contendo uma quantidade de 100 mg de IIP, foi suspensa em 20,0 mL de solução de chumbo de concentrações conhecidas, variando a faixa de concentração de 2,0 a 20,0 mg L⁻¹. O pH 6,46 foi mantido constante em tampão fosfato (0,009 mol L⁻¹). As suspensões foram agitadas por 135 minutos a temperatura ambiente (25°C). Este tempo foi

obtido a partir de um estudo da variação da concentração dos cátions na solução, em função do tempo. Em seguida, as suspensões foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. Os íons chumbo presentes na solução inicial e no sobrenadante após a agitação foram quantificados utilizando-se FAAS. A quantidade de íons chumbo adsorvidos no IIP foi determinada por meio da diferença entre a concentração inicial e a concentração encontrada no sobrenadante.

4.7.1 Modelos cinéticos

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para demonstrar a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. A seguir, os modelos de pseudo – primeira – ordem e pseudo – segunda – ordem serão descritos.

4.7.1.1 Modelo de pseudo – primeira – ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção é o modelo pseudo- primeira-ordem descrito pela equação (3). Neste modelo, assume que o adsorvato liga-se a um único sítio ativo na superfície do adsorvente (KARADAY et al., 2006; VILAR et al., 2006):

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

Sendo k_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira-ordem (min^{-1}), q_e e q_t representam a quantidade adsorvida do metal (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente. Construindo o gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t obtém-se a cinética de adsorção pseudo-primeira-ordem. O valor da constante da taxa de adsorção k_1 é obtido através do coeficiente angular do gráfico (HAMEED et al., 2007).

4.7.1.2 Modelo de pseudo – segunda – ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser demonstrado pela equação (4). Este modelo admite que no processo de adsorção o adsorvato liga-se a dois sítios ativos da superfície do adsorvente (KARADAY et al., 2006):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (4)$$

Sendo k_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo – segunda – ordem (min.g mg^{-1}), q_e a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t a quantidade adsorvida no instante t . Construindo o gráfico t/q_t versus t obtém os valores de q_e , e interceptando-se o gráfico pode-se calcular k_2 (HAMEED et al., 2007).

4.7.2 Termodinâmica de Adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH , ΔS e ΔG . Essas grandezas indicam se o processo é endotérmico, exotérmico ou espontâneo.

4.7.2.1 Propriedades Termodinâmicas

Parâmetros termodinâmicos como entropia e energia livre de Gibbs podem ser considerados para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que, valores negativos da energia livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsorptivo. A adsorção de íons pode ser resumida como processo reversível num sistema heterogêneo. A constante de equilíbrio de adsorção, neste caso pode ser definida pela seguinte Equação (5) (HAN et al., 2005):

$$K_d = \frac{C_o - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (5)$$

em que: C_{eq} é a concentração de íons no equilíbrio e C_o a concentração inicial em mg.L^{-1} . Os valores experimentais da K_d são obtidos em baixas concentrações (HAN et al., 2005).

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico do $\ln K_d$ versus $1/T$, e, desta forma, pode-

se determinar os valores de ΔH e ΔS , pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação (6) (HAN et al., 2005):

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

Após a determinação da variação de entropia e entalpia do sistema determinou-se a energia livre de Gibbs a partir da equação 7 (GONÇALVES et al., 2008; GUERRA et al., 2008):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

WANG & ZHU (2007) promoveram um estudo termodinâmico para a sorção de corantes em carvão ativado. Foram encontrados valores negativos para ΔG indicando que a adsorção dos corantes foi espontânea e, ainda, valores positivos de ΔH demonstraram a natureza endotérmica da adsorção. Com aumento da temperatura, portanto, promoveu adsorções mais espontâneas. A entropia foi positiva, indicando o aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido durante a adsorção do corante. Este trabalho pode ser considerado um exemplo típico dos valores encontrados em relação aos parâmetros termodinâmicos.

Quanto à entropia no sistema, há grande coincidência dos autores com relação aos valores positivos e, conseqüentemente, sobre o aumento da desordem devido ao aumento da aleatoriedade adsorvente/adsorvato. O mesmo ocorre com os valores negativos de energia livre de Gibbs confirmando a espontaneidade do processo de adsorção de corante independentemente do tipo de adsorvente (GUPTA et al., 2007; MITTAL et al., 2006).

Processos endotérmicos são mais raros e ocorrem quando há a diminuição da interação entre o adsorvente/adsorvato (MITTAL et al., 2006).

Com isso, para obtenção dos parâmetros termodinâmicos, energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) utilizaram-se os valores experimentais da constante K_d obtidos através dos dados das isotermas de adsorção em baixas concentrações. Estes testes foram realizados em batelada, onde uma quantidade de 100 mg do material de IIP, foi adicionada a frascos de polietileno, suspensa em 20,0 mL de solução de chumbo de 1 mg L^{-1} , nas condições otimizadas, pH 6,46 em tampão fosfato ($0,009 \text{ mol L}^{-1}$). As suspensões foram mantidas por agitação por 135 minutos, variando a temperatura de 278,15, 298,15, 308,15, 318,15, 328,15 e 358,15K sendo a entalpia e os outros parâmetros termodinâmicos obtidos

pela construção do gráfico $\ln K_d$ versus $1/T$ pela linearização da equação van't Hoff equação 6 (GUPTA et al., 2007; MITTAL et al., 2006).

4.8 Estudo da capacidade exaustiva

A capacidade de exaustão da coluna é um parâmetro que representa, para processos dinâmicos, a quantidade do analito que pode ser retido por unidade de massa da fase sólida, antes que o analito possa ser detectável no eluato em concentrações pré-determinadas. Esse parâmetro depende da cinética envolvida no processo de adsorção, estando diretamente relacionada às características específicas do sistema, como dimensão da coluna, tamanho da partícula e das condições de trabalho em geral.

A construção da curva para avaliação da capacidade exaustiva foi realizada a fim de avaliar a capacidade dinâmica e de exaustão da coluna contendo 50 mg do material. Foram percoladas a uma vazão de 4 ml min^{-1} , seqüencialmente, alíquotas de 4 mL da solução de Pb^{2+} $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (ajustada a pH 6,46 em tampão fosfato $0,009 \text{ mol L}^{-1}$), sendo a concentração de Pb^{2+} no efluente da coluna monitorada por GFAAS (SEGATELLI et al., 2010).

4.9 Preparo das amostras empregadas nos testes de exatidão

Amostras de água incluindo água de torneira, mineral e água de mar sintética foram enriquecidas com quantidades conhecidas de chumbo, com posterior ajuste do pH 6,46 com solução tampão fosfato. A composição da água de mar sintética (ZOUAGH et al., 2000), sendo: $27,9 \text{ g L}^{-1}$ NaCl; $1,4 \text{ g L}^{-1}$ KCl; $2,8 \text{ g L}^{-1}$ MgCl_2 ; $0,5 \text{ g L}^{-1}$ NaBr; e $2,0 \text{ g L}^{-1}$ MgSO_4 .

O material certificado de referência proteína de peixe (DORM-3-Fish Protein) também foi utilizado no teste de exatidão. Para tanto, porções de 0,5 g de material foram decompostas em forno micro-ondas com 10 mL de HNO_3 concentrado e 4 mL de H_2O_2 30% (v/v). A fim de realizar uma pré-digestão, o material permaneceu em meio a HNO_3 e H_2O_2 *overnight*. Em seguida a mistura foi submetida às potências de 605 W (5 minutos) e 1000 W (10 minutos). Após a digestão, a amostra foi colocada em chapa aquecedora para a evaporação do HNO_3 residual até quase a secura e em seguida adicionou-se a solução tampão para ajuste do pH em 6,46.

Amostra de urina também foi analisada, porém sem tratamento prévio. A coleta foi feita em frascos de plásticos previamente descontaminados e posteriormente o pH foi ajustado para 6,46 com $0,009 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato e submetidas ao procedimento de pré-concentração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

Para a caracterização do polímero sintetizado foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.1.1 Espectros de infravermelho

Os espectros de infravermelho dos polímeros IIP, NIP são apresentados na Figura 14. Como podem ser observadas, as vibrações em 3097, 2908 e 1672 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos das seguintes ligações C = C - H / N = C - H / C = N . O pico da carbonila livre aparece em 1712 cm^{-1} estando associado com o grupo funcional éster do 3-metacrilatopropiltrimetoxisilano. O pico em 1080 cm^{-1} é atribuído a estiramento Si -O-CH₃. Por outro lado, as vibrações de estiramento de Si-OH (1070 cm^{-1}) no híbrido, confirma a presença de grupos Si-OH não condensados na estrutura da rede polimérica. A banda de alta intensidade em aproximadamente 1400 cm^{-1} refere-se a ligações de Si-O-Si, que são formadas na rede tridimensional por reação de reticulação do TEOS já hidrolisado e os picos por volta de 821 e 553 cm^{-1} são resultados das vibrações de Si-O. Vale destacar que pode-se observar no IIP bandas menos intensas em 1712, 2908, 3097 e 3380 cm^{-1} cujo fenômeno pode ser explicado pela coordenação dos íons Pb²⁺ ainda retidos nas cavidades do IIP mesmo depois das lavagens com solução de HNO₃ (CHANG et al., 2000).

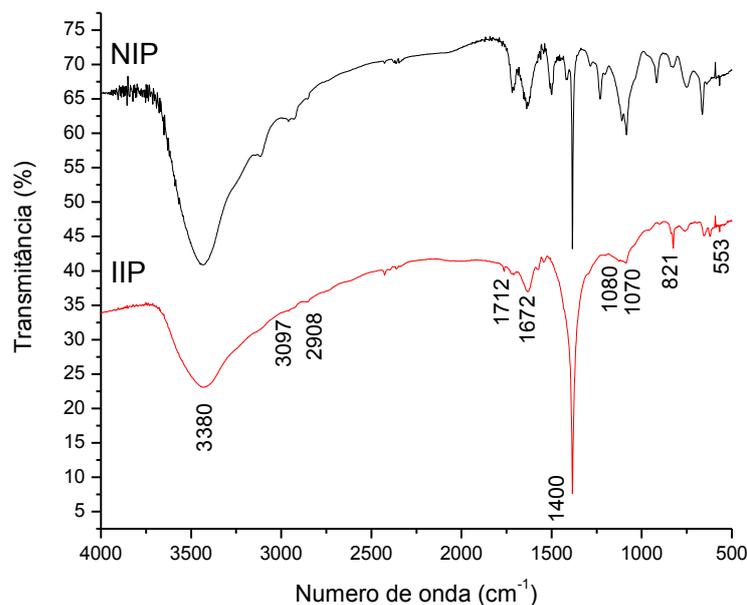


Figura 14 - Espectro de infravermelho para os polímeros IIP e NIP.

5.1.2 Análise termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica foi possível determinar a estabilidade térmica dos materiais adsorventes (Figura 15).

Como observado, o IIP apresenta perda de massa em torno de 15% com o aquecimento de 35 a 100 °C devido à água adsorvida fisicamente. Na segunda etapa, faixa de aquecimento de 110 a 200 °C ocorre uma acentuada perda de massa, a qual é atribuída a decomposição da ligação éster e a degradação do segmento relativo ao 3-metacrilatopropiltrimetoxisilano, e a terceira etapa, e em torno de 300 à 415°C, é atribuído a decomposição das cadeias do 1-vinilimidazol. A respeito do polímero não impresso (NIP) constata-se perda de 10% em massa com aquecimento de 31 a 116 °C, referente à perda de água fisicamente adsorvida. O acréscimo da temperatura de 116 a 390°C confere perda de massa devida à decomposição da fração orgânica do 3-metacrilatopropiltrimetoxisilano, e a terceira perda de massa, de 390 a 750°C, é atribuída as cadeias do polivinilimidazol (CHANG et al., 2000). A explicação plausível para a diferença de estabilidade térmica e rendimento cerâmico expressivos do NIP quando comparados com o IIP esta relacionada à presença dos íons Pb^{2+} durante a síntese dos IIP, o que possivelmente também pode ter conferido uma porosidade maior ao material. Assim, propõe-se que a formação de redes densamente reticuladas favorece o aumento da temperatura inicial de decomposição do polímero.

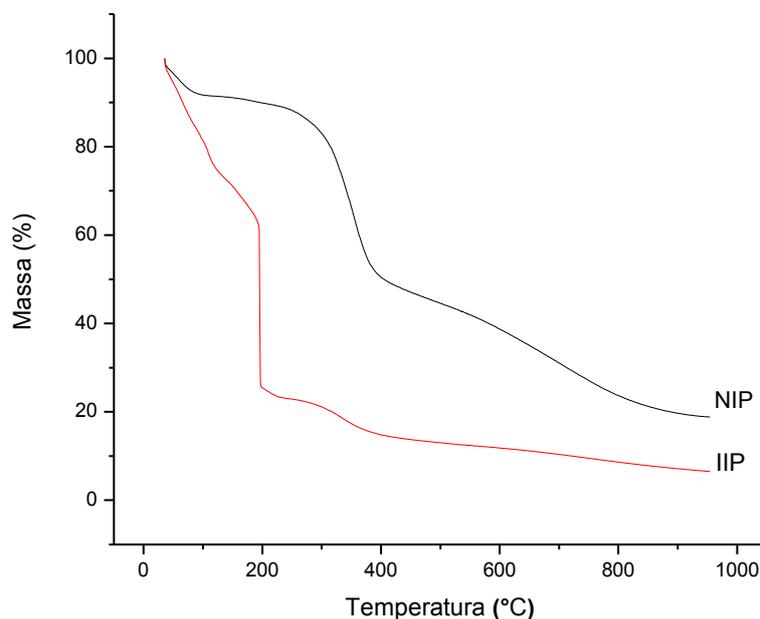


Figura 15 - Curvas termogravimétricas dos adsorventes IIP e NIP

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos polímeros é ilustrada na Figura 16. As microscopias mostram claramente a presença de poros na superfície do IIP, assim como mudanças significativas entre a morfologia do NIP. Para o IIP, a superfície apresenta grânulos mais homogêneos e uma característica rugosa que é de extrema importância em processos de adsorção facilitando a transferência e promovendo uma maior adsorção do metal. Por outro lado, o NIP sintetizado, apresenta uma morfologia mais plana, indicando que a presença dos íons Pb^{2+} durante a síntese é de fundamental importância para a formação das cavidades e poros no produto final. Estes resultados corroboram com aqueles observados nas curvas termogravimétricas.

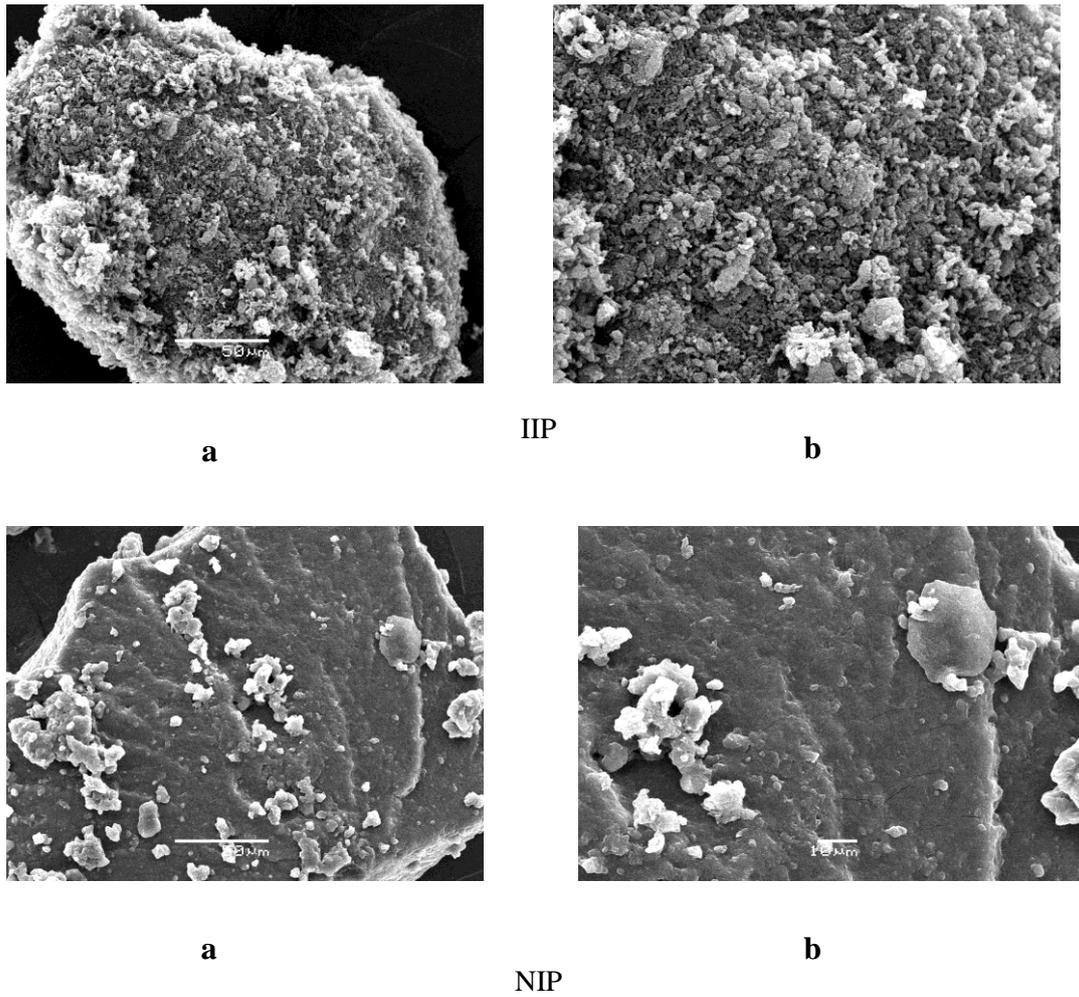


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do IIP e NIP. As imagens foram ampliadas de (a) 1.000 e (b) 50.000 vezes.

5.2 Otimização multivariada do sistema de pré-concentração em fluxo

5.2.1 Planejamento fatorial de dois níveis

A Tabela 5 mostra o planejamento fatorial completo 2^4 e os fatores analisados, com seus níveis, resposta analítica, média e desvio padrão dos mesmos.

Tabela 5 - Fatores, níveis e respostas obtidas a partir do planejamento fatorial completo.

Sigla	Fatores				Níveis		
					Mínimo (-)	Máximo (+)	
pH	pH da amostra				6,1	8,1	
CT	Concentração do tampão (mol L ⁻¹)				0,01	0,1	
CE	Concentração do eluente (mol L ⁻¹)				0,5	1,0	
VP	Vazão de pré-concentração (mL min ⁻¹)				2,0	4,0	
Ensaio	pH	CT	CE	VP	Absorbância	Média	Desvio padrão
1	-	-	-	-	0,551/0,579	0,565	0,01979
2	+	-	-	-	0,309/0,300	0,305	0,00634
3	-	+	-	-	0,187/0,173	0,180	0,00989
4	+	+	-	-	0,418/0,437	0,428	0,01343
5	-	-	+	-	0,489/ 0,455	0,472	0,02404
6	+	-	+	-	0,550/0,511	0,531	0,02757
7	-	+	+	-	0,201/0,219	0,210	0,01273
8	+	+	+	-	0,925/0,900	0,913	0,01767
9	-	-	-	+	0,518/0,547	0,533	0,02050
10	+	-	-	+	0,252/0,263	0,258	0,00778
11	-	+	-	+	0,090/0,079	0,085	0,00778
12	+	+	-	+	0,414/0,457	0,436	0,03041
13	-	-	+	+	0,435/0,414	0,425	0,01485
14	+	-	+	+	0,637/0,651	0,644	0,00989
15	-	+	+	+	0,147/0,122	0,135	0,01767
16	+	+	+	+	0,424/0,453	0,439	0,02051

Nota: Todos os ensaios foram realizados com 50 µg L⁻¹ de chumbo

A significância dos fatores no sistema estudado foi avaliada por meio de Análise de Variância (ANOVA) e graficamente representada pelo gráfico de Pareto (Figura 17). Pelo gráfico de Pareto, a significância dos fatores ocorre quando o comprimento das barras horizontais é superior a linha vertical dada por $p = 0,05$.

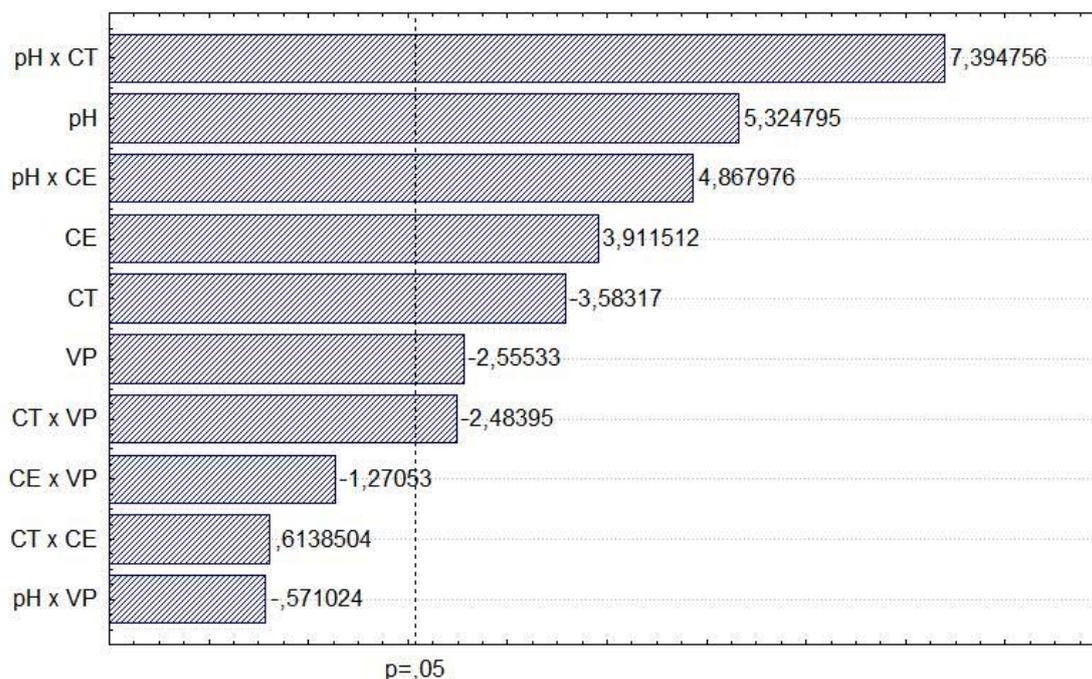


Figura 17 - Diagrama de Pareto usado no estudo dos efeitos dos fatores no procedimento de pré-concentração, pH, CE = concentração do eluente; CT= concentração do tampão; VP = vazão de pré-concentração.

Pela análise do diagrama de pareto conclui-se que todos os fatores estudados foram significativos. O fator que apresentou maior relevância no sistema foi o pH, cujo efeito positivo (5,324) indicou que o aumento do pH de 6,1 para 8,1 promove aumento da resposta analítica. Esta tendência sugere que ocorrem interações eletrostáticas e que essas desempenham um papel fundamental na adsorção de íons Pb^{2+} na superfície do IIP, onde a repulsão iônica é produzida pela protonação dos átomos de nitrogênio presentes nos grupos imidazóis levando a uma redução na adsorção processo.

O segundo fator de maior importância para o sistema foi a concentração do eluente (CE), cujo valor do efeito foi positivo (3,911) revelando que o aumento da concentração do eluente de 0,5 para 1,0 mol L⁻¹ acarreta um aumento no sinal analítico.

O terceiro fator de maior importância significativa foi a concentração do tampão (CT) com efeito negativo de (-3,583), indicando que o emprego de concentrações maiores do tampão, ou seja, 0,1 mol L⁻¹ promove diminuição do sinal analítico. Uma possível explicação para este comportamento deve-se elevado efeito da força iônica do meio, dificultando a interação íons Pb^{2+} com os sítios do IIP e, também, devido à elevada concentração do contra-íon K^+ do fosfato.

A vazão de pré-concentração (VP) apresentou efeito negativo de (-2,555), revelando que em vazões maiores tem-se um decréscimo na resposta analítica, este fato indica que a transferência do analito da amostra sobre a superfície do IIP é lenta. Em contrapartida, em

vazões inferiores observa-se um aumento de sinal analítico, porém, com conseqüente baixa frequência analítica. Assim sendo, optou-se por fixar a vazão de pré-concentração em 4,0 mL min⁻¹ como um compromisso entre sensibilidade do método e frequência analítica.

5.2.2 Otimização utilizando planejamento Doehlert para três fatores

Considerando que o pH, a concentração do tampão (CT), a concentração do eluente (CE), foram mais significativas, realizou-se a otimização destes fatores por meio de planejamento Doehlert. Cabe lembrar que para estes experimentos manteve-se a vazão de pré-concentração (VP) em 4,0 mL min⁻¹. Os 15 experimentos requeridos pelo planejamento Doehlert, bem como os resultados obtidos para cada experimento são apresentados na Tabela 6. O planejamento Doehlert para três fatores consiste de 13 experimentos, no entanto, foram realizados experimentos no ponto central em triplicata com intuito de estimar o erro experimental.

Tabela 6 - Níveis dos fatores na Matriz de Doehlert

<i>Ensaios</i>	<i>Fatores</i>			<i>Absorbância</i>
	CT (mol L ⁻¹)	pH	CE (mol L ⁻¹)	
1	0 (0,02)	0 (7,5)	0 (1,0)	0,767
2	0 (0,02)	0 (7,5)	0 (1,0)	0,757
3	0 (0,02)	0 (7,5)	0 (1,0)	0,776
4	1 (0,039)	0 (7,5)	0 (1,0)	0,223
5	0,5 (0,0295)	0,866 (9,0)	0 (1,0)	0,247
6	0,5 (0,0295)	0,289 (8,0)	0,817 (1,5)	0,555
7	-1 (0,001)	0 (7,5)	0 (1,0)	0,520
8	-0,5 (0,0105)	-0,866 (6,0)	0 (1,0)	0,593
9	-0,5 (0,0105)	-0,289 (7,0)	-0,817 (0,5)	0,851
10	0,5 (0,0295)	-0,866 (6,0)	0 (1,0)	0,409
11	0,5 (0,0295)	-0,289 (7,0)	-0,817 (0,5)	0,447
12	-0,5 (0,0105)	0,866 (9,0)	0 (1,0)	0,368
13	0 (0,02)	0,577 (8,5)	-0,817 (0,5)	0,479
14	-0,5 (0,0105)	0,289 (8,0)	0,817 (1,5)	0,655
15	0 (0,02)	-0,577 (6,5)	0,817 (1,5)	0,191

Nota₁ : Os valores entre parênteses são os valores reais. **Nota₂**: Todos os ensaios foram realizados com 50 µg L⁻¹ de chumbo.

De posse dos dados da Tabela 6, avaliou-se a significância do modelo linear e quadrático para a resposta analítica.

Como no planejamento Doehlert para três fatores o número de ensaios é igual a 13 pôde-se avaliar a significância tanto do modelo linear como o quadrático, pois, os números de parâmetros estatísticos para estes modelos são, respectivamente, 7 (equação 8) e 10 (equação 9).

A equação 8 ilustra a relação entre o pH, concentração do tampão (CT) e concentração do eluente (CE) e a resposta analítica, segundo o modelo linear.

$$Abs. = 4,43 - 0,439(pH) - 32,414(CT) - 3,342(CE) + 1,10(pH)(CT) + 0,39(pH)(CE) + 14,89(CT)(CE)$$

(8)

O método mais usado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA).

Tabela 7 - Análise de variância para ajuste do modelo linear

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	0,293806	6	0,489676	11,65	3,58
Resíduo	0,336566	8	0,042021		
Falta de ajuste	0,336385	6	0,056064	616,1	19,33
Erro puro (ep)	0,000181	2	0,000091		
Soma Quadrática Total	0,630372	14			

% de variação explicada pela regressão: 46,6 %; máxima de variação explicada: 99,97%.

A significância estatística do ajuste do modelo é avaliada por meio da razão de variâncias MQ_{faj}/MQ_{ep} , a qual segue uma distribuição F . Assim, se a razão $MQ_{faj}/MQ_{ep} > F_{tabelado}$ tem-se evidência de falta de ajuste.

A Tabela 7 mostra a análise de variância para o ajuste do modelo linear aos dados da Tabela 6. Pela análise da tabela nota-se que MQ_{faj}/MQ_{ep} é 616,1, consideravelmente maior que o valor de $F_{6,2}$ tabelado de 5,14 (ao nível de 95%) indicando que o modelo linear apresenta falta de ajuste a este nível de confiança. Adicionalmente, o reduzido valor do coeficiente de regressão de 46,6 % corrobora com a falta de ajuste do modelo. Graficamente (Figura 18) pode-se constatar que os dados modelados de acordo com o modelo linear são significativamente diferentes daqueles obtidos experimentalmente.

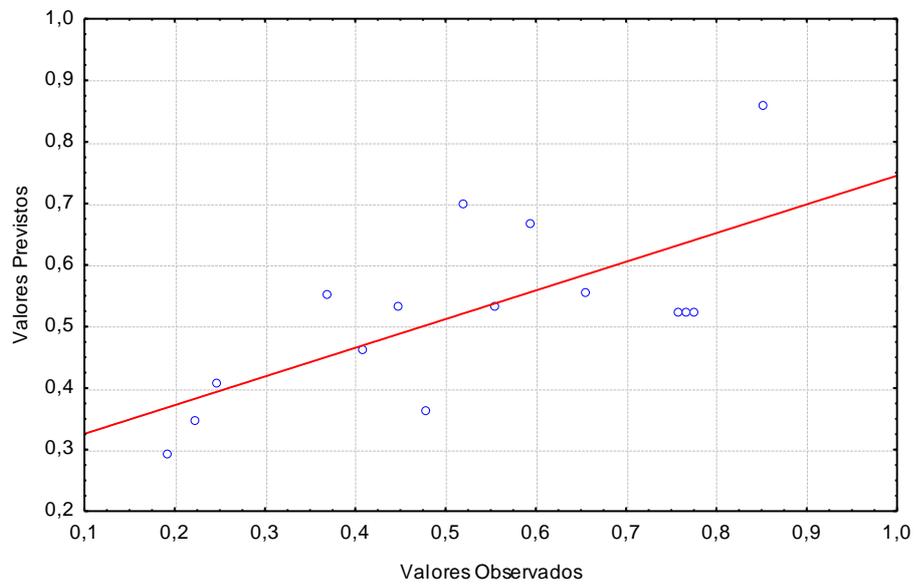


Figura 18 - Correlação entre as respostas previstas pelo modelo linear e os valores observados experimentalmente

A equação 9 representa a avaliação dos resultados da Tabela 8 segundo o modelo quadrático.

$$Abs. = -2,70 + 1,30 - 0,12(pH)^2 + 11,37(CT) - 1084,64(CT)^2 - 2,55(CE) - 0,45(CE)^2 + 1,11(pH)(CT) + 0,40(pH)(CE) + 14,89(CT)(CE)$$

(9)

Tabela 8 - Análise de variância para ajuste do modelo quadrático.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade (gl)	Média Quadrática (MQ)	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	0,57450	9	0,063833	5,71	4,77
Resíduo	0,055872	5	0,011174		
Falta de ajuste	0,055691	3	0,018564	204	19,16
Erro puro (ep)	0,000181	2	0,000091		
Soma Quadrática Total	0,630372	14			

% de variação explicada pela regressão: 91,3 % máxima de variação explicada: 99,97.

Pela análise de variância do modelo quadrático apresentada na Tabela 8, verifica-se que a razão de variâncias MQ_{faj}/MQ_{ep} é 204 e inferior àquele valor obtido para o modelo linear (616,1). Apesar da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} de 204 ser maior que o valor de $F_{3,2}$ de 19,16 (ao nível de 95%) o modelo quadrático mostra-se superior ao modelo linear, uma vez que o valor do coeficiente de regressão é bastante elevado (91,3%). A Figura 19 apresenta a correlação entre os dados experimentais e aqueles obtidos pelo modelo quadrático. Como podemos observar as respostas previstas pelo modelo quadrático um tanto quanto similares aos dados experimentais. Os desvios das respostas previstas e observadas pelo modelo quadrático são consideravelmente inferiores ao compararmos com o modelo linear (Figura 18).

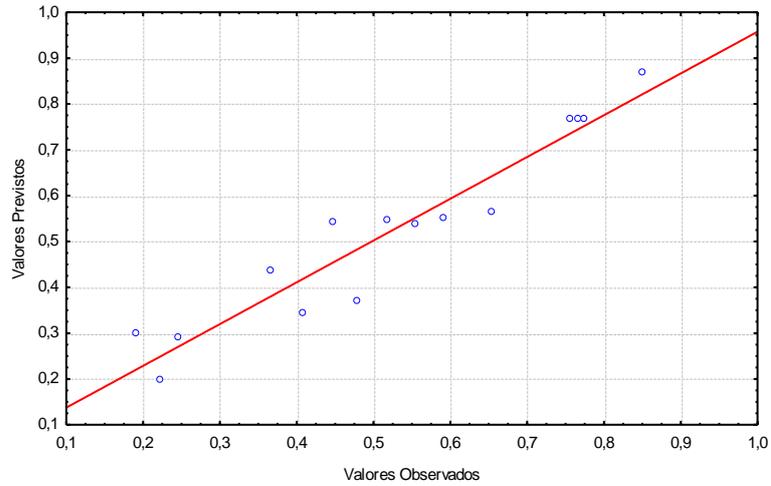


Figura 19 - Correlação entre as respostas previstas pelo modelo quadrático e os valores observados experimentalmente

Com base nos resultados obtidos dos experimentos da matriz de Doehlert, foram construídas superfícies de respostas a partir do modelo quadrático que representam a relação entre os fatores investigados dentro do domínio experimental com a resposta analítica (absorbância).

A primeira superfície de resposta (Figura 20) foi construída entre os fatores pH e CE por meio da equação (10). O nível da concentração do tampão foi fixado no ponto central ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$).

$$Abs. = -2,90 + 1,31(pH) - 0,11(pH)^2 - 2,42(CE) - 0,45(CE)^2 + 0,404(pH)(CE) \quad (10)$$

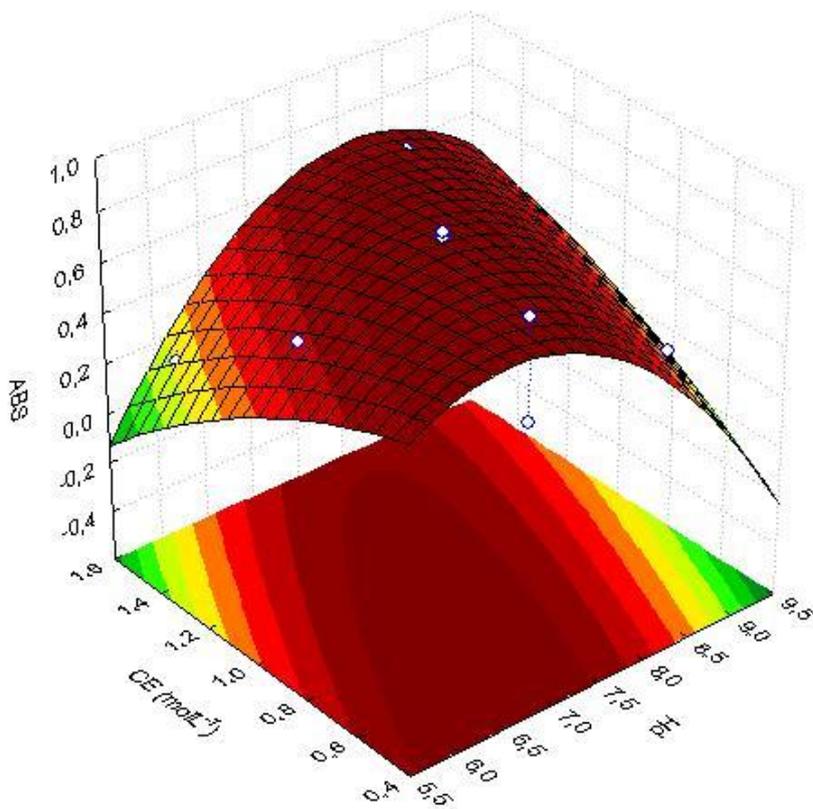


Figura 20 - Superfície de resposta relacionando concentração do pH e concentração do eluente (CE). O valor da concentração do tampão foi fixado em $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Com intuito de verificar se a superfície em questão apresenta pontos críticos aplicou-se a equação 11 (critério de Lagrange). Este é baseado no cálculo do determinante de Hessiana (BARBOSA et al., 2007). Para uma função quadrática de dois fatores, A e B , e Y como resposta analítica têm-se:

$$H(A,B) = \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial A^2} \right) \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial B^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial A \partial B} \right)^2 \quad (11)$$

O ponto crítico, $(A,B) = (A_0, B_0)$, é de máximo se $H(A_0, B_0) > 0$ e $(\partial^2 Y / \partial A^2)(A_0, B_0) < 0$ e é de mínimo se $H(A_0, B_0) > 0$, mas $(\partial^2 Y / \partial A^2)(A_0, B_0) > 0$. O ponto de sela existe se $H(A_0, B_0) < 0$. As coordenadas do ponto crítico são encontradas resolvendo-se os seguintes sistemas de equações: $\partial Y / \partial A = 0$ e $\partial Y / \partial B = 0$ (BEZERRA, 2003).

O critério de Lagrange revelou que a superfície de resposta da Figura 24 não possui pontos de máximo, uma vez que foram encontrados valores de $H(\text{pH}, \text{CE}) < 0$ e $(\partial^2 \text{Abs} / \partial \text{pH}^2) < 0$ nas equações 12 e 13.

$$H(pH, CE) = \left(\frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial pH^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial CE^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial pH \partial CE} \right)^2 = -0,1137 \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \text{Abs.}}{\partial CE^2} \right) = -0,11 \quad (13)$$

Mediante a ausência de pontos de máximo na superfície de resposta, foi construída uma nova superfície (Figura 21), agora fixando a concentração do eluente em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com intuito de diminuir o consumo de reagente, bem como para melhorar a capacidade tamponante do tampão na amostra. A adoção de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em detrimento às concentrações maiores também não constitui em desvantagem, pois como pode ser observado na Figura 20, praticamente não há mudança na absorvância quando a concentração do eluente é alterada. A equação quadrática relativa à superfície de resposta está apresentada na Equação 14:

$$\text{Abs.} = -5,70 + 1,30(pH) + 0,12(pH)^2 + 18,82(CT) - 1094,64(CT)^2 + 1,11(pH)(CT) \quad (14)$$

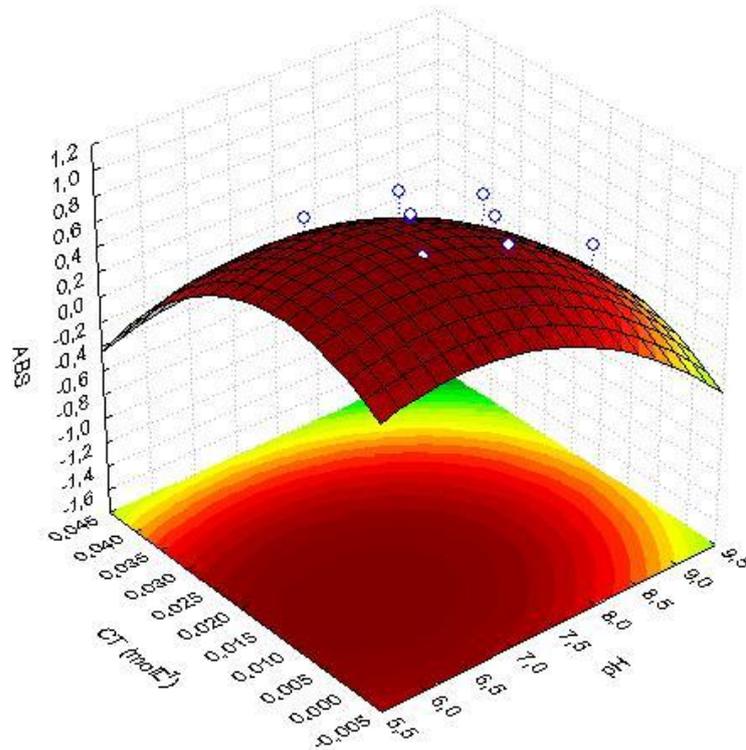


Figura 21 - Superfície de resposta relacionando concentração do pH e concentração do tampão(CT). O valor da concentração do eluente foi fixado em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A aplicação do critério de Lagrange para a nova equação quadrática revela que a superfície de resposta apresenta pontos de máximo, pois, $H(pH, CT) = 130,12$ e $(\partial^2 Abs/\partial pH^2) = -30,12$. Assim, os pontos de máximo foram encontrados pela resolução das Equações 15 e 16.

$$\frac{\partial Abs.}{\partial pH} = 1,30 - 30,12pH + 1,11CT = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial Abs.}{\partial CT} = 18,82 - 1094,64CT + 1,11pH = 0 \quad (16)$$

Os pontos de máximo encontrados foram de 6,46 para o pH e $0,009 \text{ mol L}^{-1}$ para a concentração do tampão. Assim as condições otimizadas para o método ficaram assim definidas: pH de 6,46, concentração do tampão de $0,009 \text{ mol L}^{-1}$, concentração do eluente de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e vazão de pré-concentração de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$.

5.3 Isoterma de adsorção

Conforme mencionado na seção 4.7, a construção da isoterma de adsorção requer, primeiramente, que dois importantes parâmetros sejam otimizados: o pH de adsorção e o tempo de agitação. O pH ótimo de adsorção foi extraído dos experimentos em coluna (pH 6,46), enquanto que 135 minutos de agitação foram suficientes para atingir o tempo de equilíbrio do Pb^{2+} entre a fase sólida e a líquida, como pode ser observado através da Figura 22. Na Figura 23, é apresentado o perfil de adsorção dos íons Pb^{2+} pelo IIP à medida que a concentração de Pb^{2+} é aumentada. Nota-se que a isoterma é construída pela relação entre a concentração de equilíbrio de Pb^{2+} (no eixo das abscissas) e a quantidade de Pb^{2+} adsorvido por unidade de grama do adsorvente.

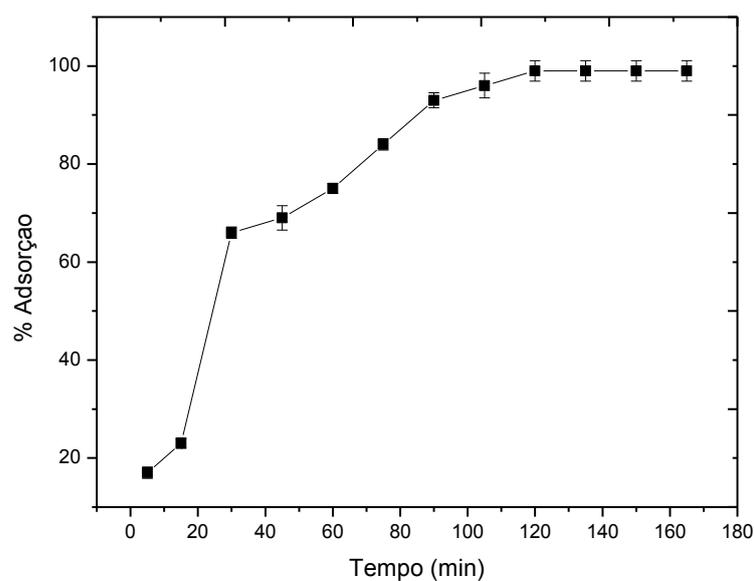


Figura 22 - Efeito do tempo de agitação na % de adsorção de chumbo no IIP (n=3). Concentração de chumbo 1mg L^{-1}

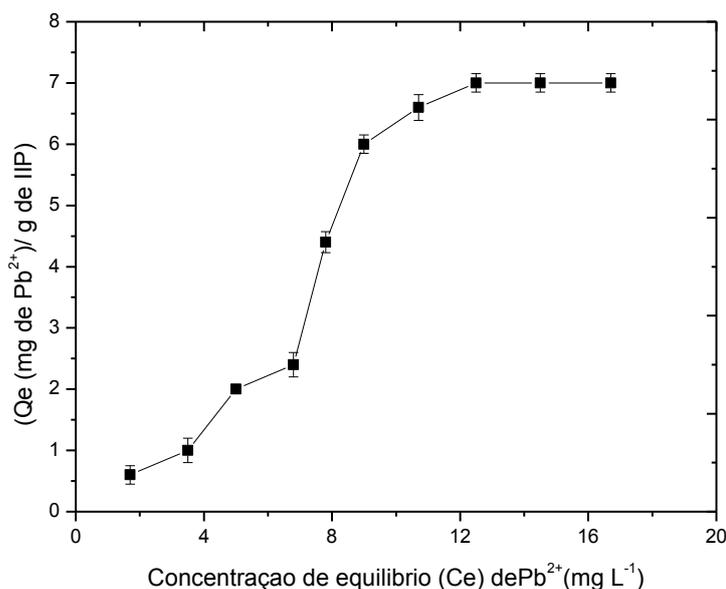


Figura 23 - Isoterma de adsorção de Pb²⁺ no IIP (n=3).

A quantidade máxima de Pb²⁺ adsorvida por unidade de massa do IIP, ou seja, a capacidade máxima de adsorção foi determinada pelo emprego dos modelos de isothermas lineares e não lineares de Langmuir e de Freundlich.

Para a construção dos modelos de adsorção normalmente utilizam-se equações linearizáveis, as quais nos permitem facilmente estimar graficamente os parâmetros. Entretanto, alguns modelos linearizados de isothermas, apesar de apresentarem ajuste dos dados experimentais, proporcionaram erros muito grandes nos valores da capacidade máxima adsorviva, por conta de não considerarem desvios sistemáticos da isoterma ajustada.

Através da linearização da isoterma de adsorção aplicou-se o modelo linear de Langmuir o qual os sítios de adsorção possuem a mesma energia independente da superfície coberta, ou seja, são energeticamente homogêneos. A adsorção máxima ocorre quando a superfície de adsorção é coberta com uma monocamada de adsorbato (ANTONIO et al., 2004; AROGUZ, 2006; HASANY, 2001). Mas obtivemos um valor de coeficiente de determinação relativamente baixo ($R^2 = 0,199$) Figura 24, ao passo que a linearização segundo Freundlich representa um ajuste tanto quanto adequado aos dados ($R^2 = 0,930$) Figura 25. O modelo de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo analito. O decréscimo na energia de adsorção é devido a heterogeneidade da superfície o que a diferencia da equação de Langmuir onde os sítios são considerados homogêneos e as forças de interações entre as moléculas adsorvidas são

desprezíveis (ANTONIO et al., 2004; AROGUZ, 2006; HASANY, 2001). Todavia, como pode ser observado na Figura 26 e Tabela 9, o modelo não linear de Langmuir-Freundlich é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, com coeficiente de determinação de 96,2% e baixo erro padrão em relação aos parâmetros M (capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1}), K (parâmetro de afinidade), apresentando uma capacidade máxima adsortiva de $7,60 \text{ mg g}^{-1}$ dos íons Pb^{2+} no IIP.

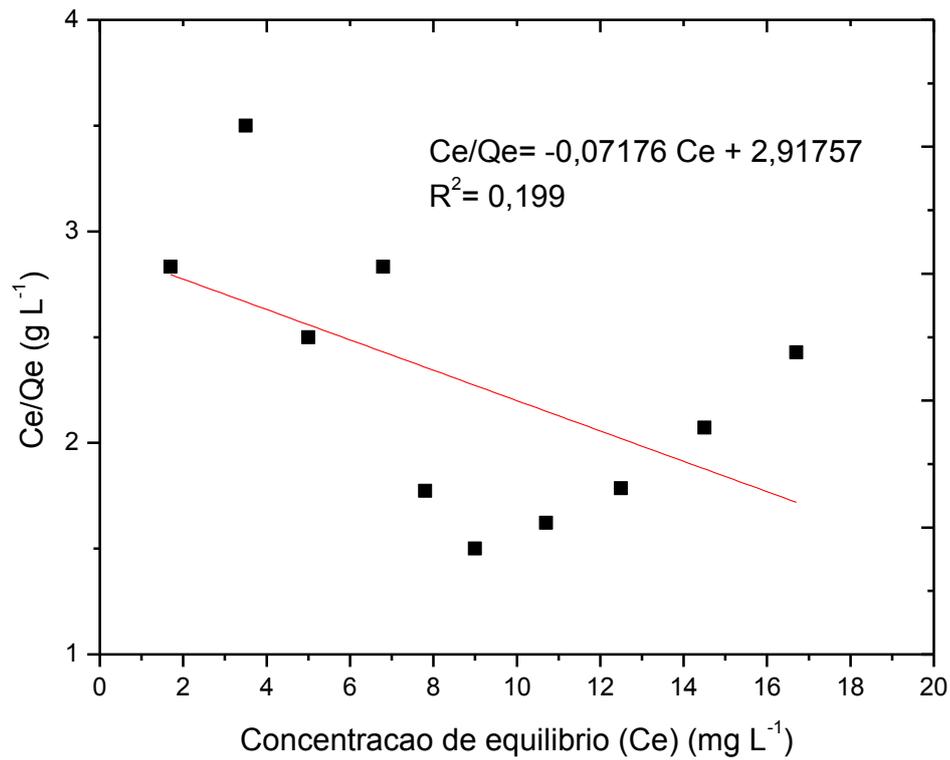


Figura 24 - Isoterma de Langmuir-Linear na adsorção de Pb^{2+} no IIP

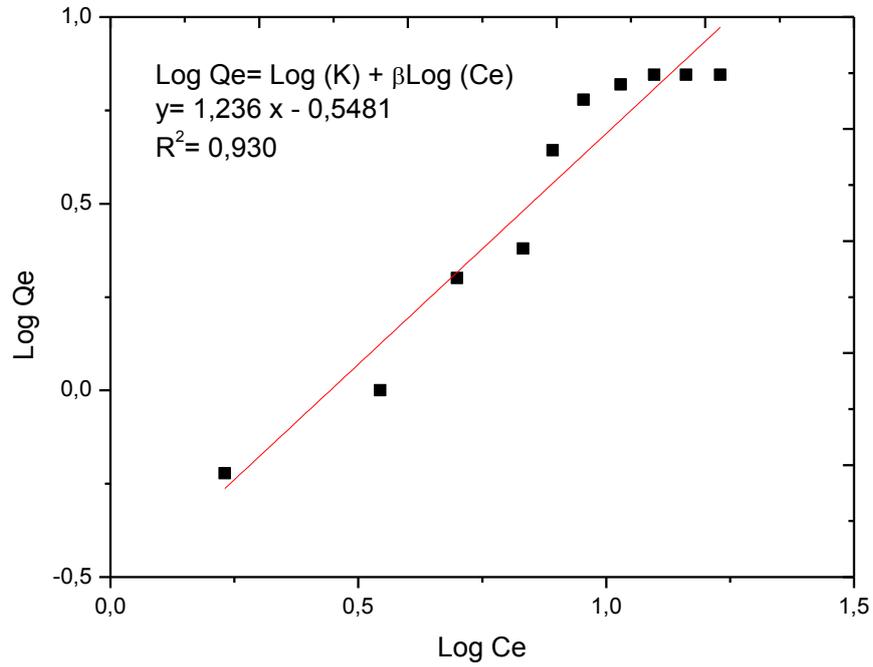


Figura 25 - Isotherma de Freundlich-Linear na adsorção de Pb^{2+} no IIP

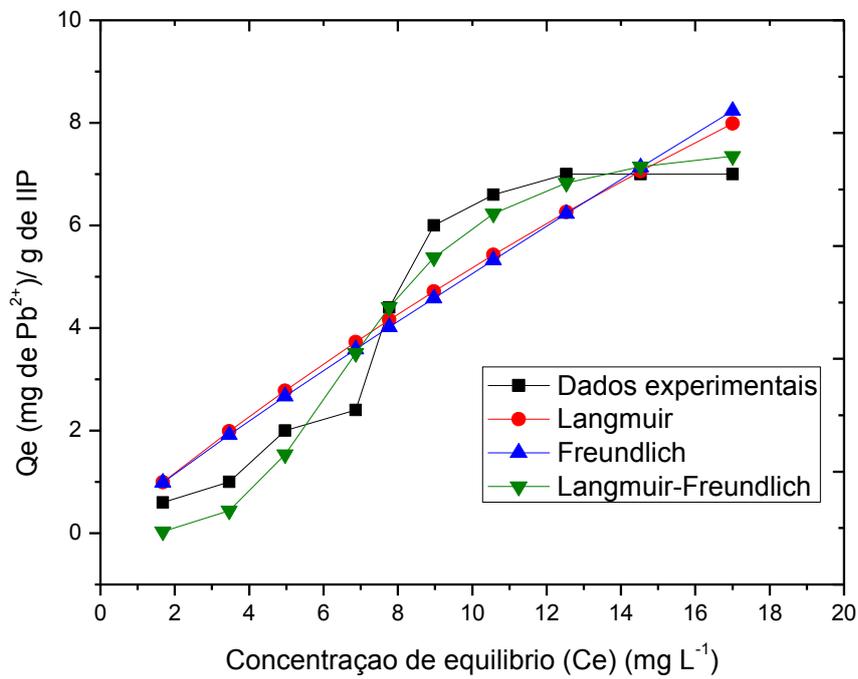


Figura 26 - Isotherma de adsorção de Pb^{2+} no IIP e ajuste dos dados empregando modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich

Tabela 9 - Equações das isotermas de adsorção e estimativas dos parâmetros das isotermas ajustadas com respectivo erro padrão (EP) e coeficiente de determinação R^2

Modelos		Equação					
Langmuir		$Q_e = KM C_e / (1 + K C_e)$					
Freundlich		$Q_e = K C_e^\beta$					
Langmuir -Freundlich		$Q_e = KM C_e^\beta / (1 + K C_e^\beta)$					
Modelos	M	Erro Padrão	K	Erro Padrão	β	Erro Padrão	R^2
Langmuir	35,426	21,895	0,017	0,012	-	-	87,7%
Freundlich	-	-	0,613	0,146	0,916	0,095	84,5%
Langmuir - Freundlich	7,60	0,334	0,00049	0,00048	3,870	0,523	96,2%

M= capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K= é um parâmetro de afinidade e β = é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente

Como podemos observar através da tabela e da Figura o modelo que apresentou melhor ajuste foi o modelo não linear de Langmuir-Freundlich indicando que a superfície do IIP contém dois sítios adsorptivos diferentes; um não específico representado pelos grupos siloxanos e outro, específico, representado pelo grupo vinilimidazol. O comportamento adsorptivo destes materiais, ou seja, que contém sítios heterogêneos tem sido descrito pela isoterma não linear de Langmuir-Freundlich (UMPLEBY et al., 2004). Vale ressaltar que a ligação em sítios não específicos se deve a saturação do material, como os sítios ativos já estarão preenchidos o Pb^{2+} pode-se ligar a sítios não seletivos, no caso nos grupos siloxanos.

A Tabela 10 apresenta alguns trabalhos publicados onde foi avaliada a capacidade adsorptiva de íons chumbo empregando tipos diferentes de adsorventes.

Tabela 10 - Capacidade máxima adsortiva para chumbo de alguns adsorventes

Materiais Adsorventes	Capacidade Máxima Adsorvida (mg g ⁻¹)	Referência
IIP	2,01	(ELSE et al., 2009)
Amberlite XAD-2	2,0	(JAIN et al., 1997)
Sílica modificada com dióxido de titânio	3,16	(LIU; LIANG, 2008)
Carvão ativado modificado	0,2	(ENSAFI; ZENDEGI, 2008)
IIP híbrido	7,60	Este trabalho

5. 4 Parâmetros Cinéticos

Para a realização destes estudos utilizou-se 50 mg do adsorvente com 20 mL de solução de Pb²⁺ concentração 1 mg L⁻¹ sendo submetidos a agitação em diferentes tempos. Na Tabela 11 e Figura 27 estão reunidos os tempos estudados e os correspondentes valores de Qt (quantidade de chumbo adsorvido no material para cada tempo de agitação) e de acordo com a Figura 27, obtemos a quantidade adsorvida de Pb²⁺ sob condições de equilíbrio é de 0,3978 mg.g⁻¹.

Tabela 11 - Valores de Qt (mg Pb²⁺/g de adsorvente) para diferentes tempos de agitação

Tempo de agitação (min)	Qt (mg de Pb ²⁺ /g de adsorvente em função do tempo)
0	0,00
5	0,07
15	0,09
30	0,26
45	0,28
60	0,30
75	0,35
90	0,37
105	0,38
120	0,39
135	0,39
150	0,39

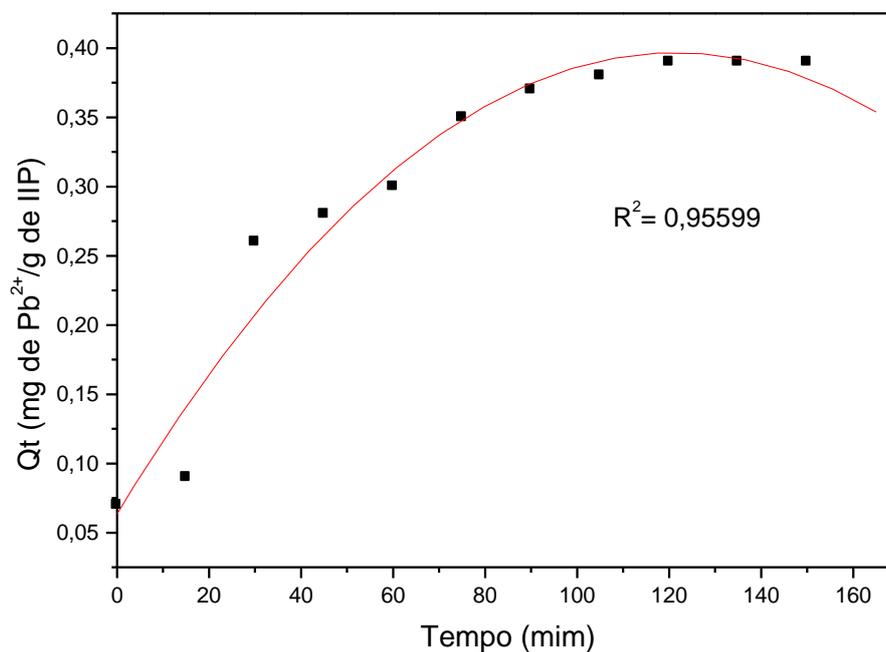


Figura 27 - Estudo de Q_t para diversos tempos de agitação

A fim de avaliar a adsorção de um adsorvato em um adsorvente, alguns parâmetros cinéticos podem ser empregados que incluem modelos de pseudo – primeira ordem e pseudo – segunda ordem como mencionado na seção 4.7.1. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros da cinética de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Valor de q_e experimental = $0,3978 \text{ mg.g}^{-1}$

Modelo	K	Q_e teórico (mg.g^{-1})	r
1ª ordem	$2,89 \times 10^{-2}$	0,406	0,9860
2ª ordem	$4,59 \times 10^{-2}$	0,519	0,9743

Conforme Tabela 17, verifica-se que o modelo cinético de pseudo-primeira apresenta melhor ajuste aos dados experimentais cinéticos, fornecendo um melhor coeficiente de correlação de 0,986, indicando a quantidade de chumbo adsorvido por grama de IIP é $0,406 \text{ mg g}^{-1}$, semelhante ao valor experimental de $0,3978 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 12). E também nos mostra que a cinética de primeira ordem do IIP é mais rápida, pois quanto maior o valor de k mais rápida será a cinética de adsorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem admite que a adsorção do adsorvato no adsorvente ocorre por apenas um único sítio ativo na superfície do material, corroborando com a estrutura do polímero, pois o mesmo contém, com um único sítio ativo, o átomos de nitrogênio do monômero vinilimidazol. Após a análise dos resultados obtidos pode-se dizer que a adsorção dos íons Pb^{2+} pelo IIP ocorre, segundo este modelo (KARADAY et al., 2006; VILAR et al., 2006).

As Figuras 28 e 29 apresentam graficamente a aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem aos dados cinéticos experimentais.

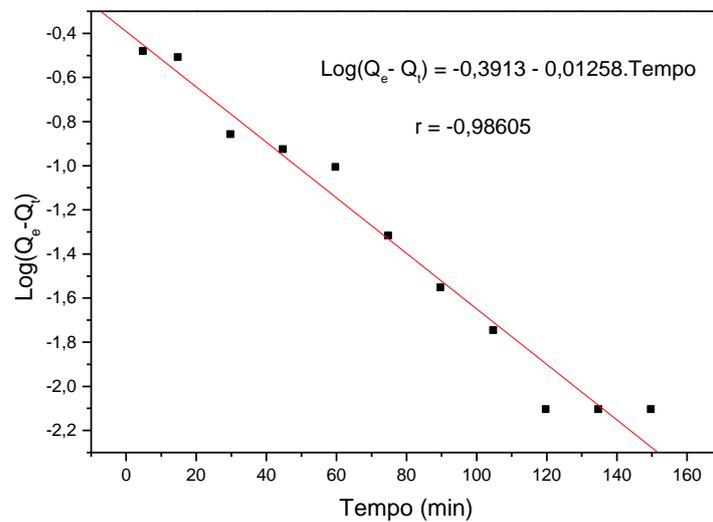


Figura 28: Modelo cinético pseudo-primeira-ordem

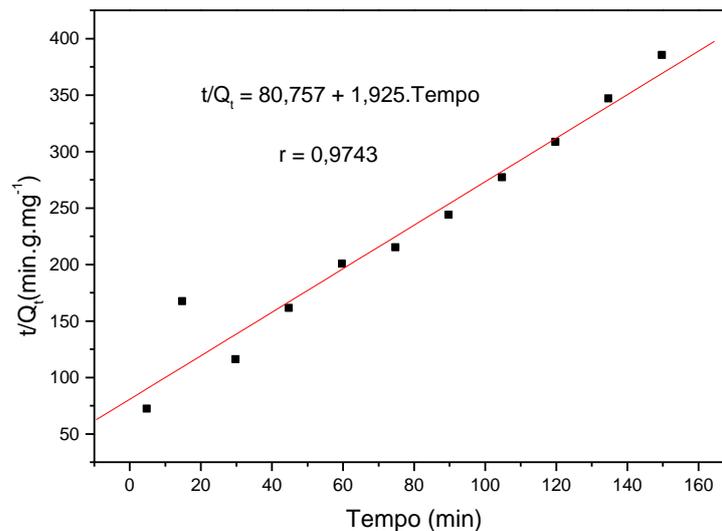


Figura 29 - Modelo cinético pseudo-segunda-ordem

5.5 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração em fluxo de Pb^{2+}

Para avaliar o desempenho analítico do método de pré-concentração de Pb^{2+} no IIP, foram investigadas as seguintes figuras de mérito: faixa linear da curva analítica, limites de detecção e quantificação e exatidão do método proposto. O desempenho do sistema de pré-concentração foi avaliado com base no fator de pré-concentração (FPC), eficiência de concentração (EC), índice de consumo (IC) e frequência de amostragem (FA) (FANG, 1991). Estes parâmetros foram calculados sob condições otimizadas.

A equação da curva analítica com pré-concentração das soluções de chumbo de 5 a 65,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 5 min de pré-concentração foi: $\text{Abs} = 0,0162 [\text{Pb}^{2+}] - 0,01179$ com valor de $r = 0,9959$, conforme demonstrado na Figura 30.

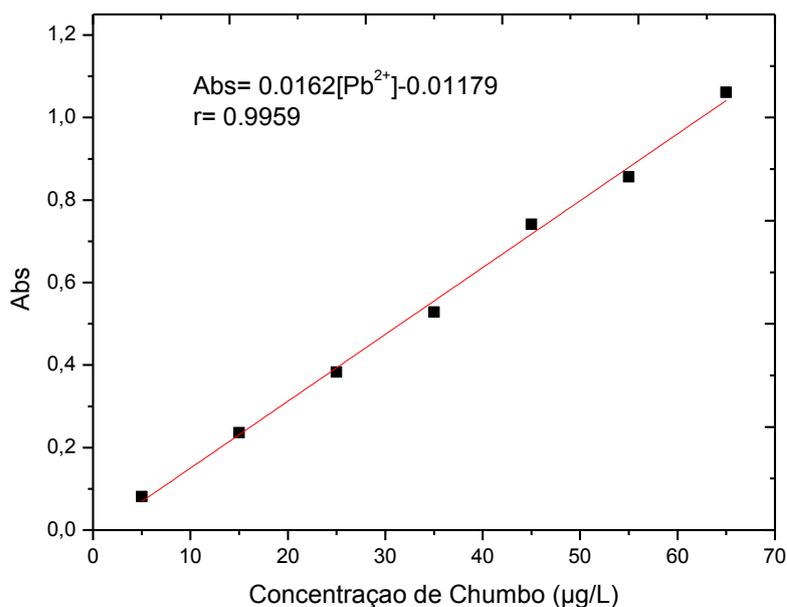


Figura 30 - Curva analítica com procedimento de pré-concentração

Enquanto a curva analítica sem o uso de pré-concentração foi $[\text{Abs} = 0,000127[\text{Pb}^{2+}] + 0,00081]$ com $r = 0,9959$ Figura 31, utilizando padrões de 50 a 1800 $\mu\text{g L}^{-1}$.

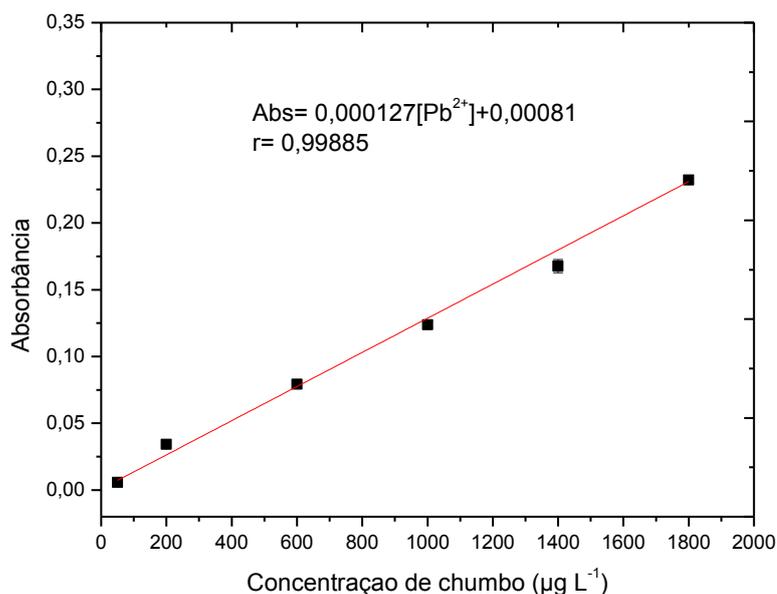


Figura 31 - Curva analítica com procedimento sem procedimento de pré-concentração

Após a construção das curvas analíticas com e sem etapa de pré-concentração foi possível avaliar o desempenho do método proposto através dos parâmetros mencionados.

Para tanto, os seguintes parâmetros foram analisados:

(a) Fator de pré-concentração (FPC): É obtido pela relação das inclinações das curvas de calibração. Esse fator é utilizado para avaliação de sistemas de pré-concentração e pode ser calculado dividindo os coeficientes angulares das curvas com e sem pré-concentração. O fator de pré-concentração do sistema foi calculado através da equação 17 sendo de 128,0 vezes.

$$FCP = \frac{b_p}{b_s} \quad (17)$$

b_p = coeficiente angular da curva analítica com pré –concentração

b_s = coeficiente angular da curva analítica sem pré –concentração

(b) Frequência analítica (FA): Refere-se ao número de leituras que podem ser analisadas por minuto. Sabe-se que o tempo gasto para uma análise é de 6 minutos (5 minutos de pré-concentração e 1 minuto de eluição). Com isso, em uma hora são efetuadas cerca de 10 determinações de chumbo.

(c) Eficiência de concentração (EC): É um parâmetro importante em sistemas de pré-concentração, pois avalia o tempo de pré-concentração alcançado em um minuto, um FPC pode ser elevado devido a grandes volumes de amostra durante as etapas de pré-concentração, por apresentar um elevado volume de amostra. Assim, como o FPC obtido foi de 128 vezes num tempo de pré-concentração de 5 min, obtém-se uma EC de $25,6 \text{ min}^{-1}$.

(d) Índice de consumo (IC): Pode ser definido como o volume da amostra, em mililitros, que é consumido para obter uma unidade do FPC, que pode ser expresso pela equação 19. Assim, como o volume de pré-concentração (V_a) do método foi de 20,0 mL e o FPC foi de 128 obtém um IC de 0,16 mL.

$$IC = \frac{V_a}{FPC} \quad (18)$$

V_a = volume de amostra consumida para encontrar um valor de FPC.

Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), também foram calculados após a otimização do procedimento de pré-concentração para o método proposto. Por definição, o limite de detecção é a menor quantidade de um analito que um método pode detectar, porém, sem adequadas precisão e exatidão (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987; SKOOG et al., 1996). Também, pode ser definido como sendo a menor quantidade detectável estatisticamente diferente do branco (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). O limite de quantificação expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis. Matematicamente, segundo a IUPAC (ANALYTICAL COMMITTEE, 1987), o LD é obtido a partir da seguinte relação:

$$LD = \frac{3 \times std}{m} \quad (19)$$

onde, *std* é o desvio padrão absoluto de dez leituras do branco e *m* é o coeficiente angular da equação da curva analítica. O LQ, por sua vez, é calculado a partir da equação 21.

$$LQ = \frac{10 \times std}{m} \quad (20)$$

Assim sendo, os valores obtidos de LD e LQ para o método proposto foram, respectivamente, 0,75 e 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. A precisão ($n=10$) também avaliada em termos de repetibilidade foi de 5,0 e 3,6% (desvio padrão relativo) analisando soluções padrão de 10 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Considerando os parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração em fluxo para determinação de chumbo, nota-se pela análise da Tabela 13 que o método apresenta vantagens em relação a outros métodos de pré-concentração de chumbo publicados na literatura.

Tabela 13 - Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de chumbo

Técnica	Adsorvente	Modalidade de Pré-concentração	Eluente	FPC	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referencia
FAAS	Poliuretano	On-line	HCl	45	2,2	FERREIRA et al., 2003
TS-FF-AAS	C ₆₀	On-line	Etanol	100	2,4	PEREIRA et al., 2004
FAAS	Resina epoxi	On-line	HNO ₃	50	1,2	WANG; ZHANG, 2006
FAAS	Diaion HP-2MG	On-line	HNO ₃	20	3,7	SOYLAR et al., 2005
FAAS	Amborsorb-572	On-line	HNO ₃	75	3,65	BAYTAK; TURKER, 2006.
ICP-OES	Amberlite XAD-2	Off-line	HNO ₃	150	1,7	RAMESH et al., 2002
FAAS	Poliuretano	On-line	HCl	37	3,75	GAMA et al., 2006
FAAS	Resina SP70 α benzoíco	On-line	HNO ₃	50	16,0	NARIN et al., 2007
FAAS	Poliuretano	On-line	Etanol	15	13,0	da SILVA et al., 2001
FAAS	Carvão ativo	Off-line	Etanol	10	23,0	QUINAIA et al., 2001
FAAS	C18	Off-line	Etanol	37	6,0	QUINAIA et al., 2001
TS-FF-AAS	IIP	On-line	HNO ₃	128	0,75	Este trabalho

FPC= Fator de pré-concentração; LD = limite de detecção;

5.6 Teste de Seletividade

Conforme mencionado na seção 4.7, o estudo de seletividade tem como finalidade avaliar o efeito de impressão criado no IIP durante a etapa de síntese, por meio de comparação com o material controle, NIP. As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam os valores de K_d , k and k' para Cu^{2+} (raio iônico de 72,0 pm), Zn^{2+} (raio iônico de 83,0 pm) e Cd^{2+} (raio iônico de 103,0 pm) em relação ao analito Pb^{2+} (raio iônico de 132,0 pm). Uma comparação dos valores de K_d revela claramente que o IIP adsorve mais íons Pb^{2+} em relação ao NIP para os três sistemas $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$. Na prática, os valores de K_d avaliados isoladamente para cada adsorvente não indicam que a adsorção de Pb^{2+} ocorre preferencialmente nos sítios impressos do IIP, pois durante o preparo do adsorvente há formação de sítios não seletivos além daqueles grupos siloxanos presentes na estrutura do polímero formado. Desta forma, os coeficientes de seletividade (k) encontrado do IIP é dado pela razão $K_d\text{Pb}^{2+}/K_d\text{Cd}^{2+}$ (50,0), $K_d\text{Pb}^{2+}/K_d\text{Zn}^{2+}$ (7,5) ou $K_d\text{Pb}^{2+}/K_d\text{Cu}^{2+}$ (2,8) são comparados aos respectivos valores dos adsorventes controle NIP (0,77, 0,47 e 0,3), mostrando que o IIP adsorve mais íons Pb^{2+} e que esta adsorção ocorre preferencialmente nos sítios seletivos. Quantitativamente, os valores do coeficiente de seletividade relativo k'

refletem a magnitude do efeito de impressão obtido do IIP. Assim, verifica-se que para o sistema Pb^{2+}/Cd^{2+} que o IIP é 64,9 vezes mais seletivo para os íons Pb^{2+} , quando comparamos com o NIP. Para o sistema Pb^{2+}/Zn^{2+} o polímero impresso é 16,0 vezes mais seletivo em comparação o NIP. E quando comparamos com o sistema Pb^{2+}/Cu^{2+} o IIP apresentou-se 9,3 vezes mais seletivo que o NIP.

Tabela 14 - Parâmetros relacionados ao efeito de impressão (K_d , k , k') para Pb^{2+} e Cd^{2+}

Adsorvente	Concentração Inicial (mg L ⁻¹)		K_d (mL g ⁻¹)		k	k'
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}		
IIP	1,0	1,0	850	17	50	64,9
NIP	1,0	1,0	103	134	0,77	

Tabela 15 - Parâmetros relacionados ao efeito de impressão (K_d , k , k') para Pb^{2+} e Zn^{2+}

Adsorvente	Concentração Inicial (mg L ⁻¹)		K_d (mL g ⁻¹)		k	k'
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}		
IIP	1,0	1,0	83	11	7,5	16
NIP	1,0	1,0	426	904	0,47	

Tabela 16 - Parâmetros relacionados ao efeito de impressão (K_d , k , k') para Pb^{2+} e Cu^{2+}

Adsorvente	Concentração Inicial (mg L ⁻¹)		K_d (mL g ⁻¹)		k	k'
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}		
IIP	1,0	1,0	150	54	2,8	9,3
NIP	1,0	1,0	269	841	0,3	

5.7 Estudo de Interferentes

Como demonstrado, o polímeros ionicamente impresso apresenta efeito de impressão satisfatório quando comparado com o NIP. Entretanto, para aplicar o método de pré-concentração em amostras reais, foi avaliado o desempenho seletivo do IIP para íons Pb^{2+} na presença de íons concomitantes [Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}] em diferentes proporções.

Assim, a influência de cada concomitante na pré-concentração de chumbo foi verificada após comparação do sinal analítico de soluções contendo apenas chumbo com àquelas contendo o concomitante. Para isto, 20 mL de uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} foram pré-concentrados nas condições otimizadas e nas razões do analito:interferente de 1:1, 1:10, 1:100 (m/m).

Adotou-se como interferência na determinação do chumbo um percentual de recuperação do sinal analítico menor que 90% ou maior que 110%. Na Tabela 17, estão reunidos os percentuais de recuperação do sinal analítico de chumbo na presença de cada concomitante.

Tabela 17 - Avaliação do sinal para Pb^{2+} na presença de interferentes em diferentes proporções.

Íons metálicos	Proporção íons chumbo: íons metálicos (m/m)	Recuperação (%)
Co^{2+}	1:1	97
	1:10	108
	1:100	-
Cu^{2+}	1:1	110
	1:10	108
	1:100	-
Ni^{2+}	1:1	136
	1:10	153
	1:100	175
Cd^{2+}	1:1	92
	1:10	106
	1:100	63
Mn^{2+}	1:1	109
	1:10	110
	1:100	128
Zn^{2+}	1:1	102
	1:10	105
	1:100	54
Cr^{3+}	1:1	102
	1:10	93
	1:100	67
Fe^{3+}	1:1	96
	1:10	99
	1:100	101

- Precipitação

Podemos observar que houve interferência negativa para íons Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{3+} na proporção 1:100 (m/m) devido à competição entre o analito e o íon concomitante pelos sítios do IIP. Já os íons Ni^{2+} e Mn^{2+} apresentaram interferência positiva, provavelmente por influenciarem no equilíbrio de dissociação dos átomos de chumbo no caminho ótico. É importante salientar que embora o sistema tenha sido propenso a interferência na proporção de 1:100 (m/m), esta razão analito/interferente não é encontrada nas amostras analisadas neste

trabalho (amostras de água, urina e material certificado de referência) demonstrando que o método não é suscetível aos interferentes aqui testados.

5.8 Estudo da capacidade exaustiva

A capacidade de exaustão da coluna é um parâmetro que representa, para processos dinâmicos, a quantidade máxima do analito que pode ser retido por unidade de massa da fase sólida, antes que o analito possa ser detectável no eluato em concentrações pré-determinadas. Esse parâmetro depende da cinética envolvida no processo de adsorção, estando diretamente relacionada às características específicas do sistema, como dimensão da coluna, tamanho da partícula e das condições de trabalho em geral.

A curva de *Breakthrough* permite, determinar sob condição pré-selecionada de concentração do analito, a capacidade máxima de adsorção da coluna sob condições dinâmicas, bem como volume máximo de pré-concentração onde há adsorção quantitativa do analito (100% de extração). A curva de *Breakthrough* foi construída percolando sucessivamente, alíquotas de 4 mL da solução de Pb^{2+} $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (ajustada a pH 6,46 em tampão fosfato $0,009 \text{ mol L}^{-1}$) sob 50 mg de IIP empacotado em mini-coluna. Para cada alíquota percolada, o teor de chumbo retido na coluna foi obtido por diferença das concentrações de chumbo determinada por GFAAS antes e após a percolação na coluna.

Conforme a Figura 32 verifica-se que mesmo empregando 216 mL de uma solução de Pb^{2+} $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ a coluna retém 100% de analito, tendo em vista que a razão C/Co (C = concentração de chumbo no efluente da coluna e $\text{Co} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo) permanece igual zero. Após o emprego de 224 mL, a razão C/Co adquire valor de 0,1 indicando a existência de íons chumbo no efluente da coluna. Em outras palavras, nesta condição a coluna não é capaz de extrair 100% dos íons chumbo percolados. Assim sendo, a capacidade máxima da coluna sob a condição de extração quantitativa foi determinada pela razão da quantidade de matéria de chumbo retida pela massa do adsorvente (50 mg), sendo o valor encontrando de $2,2 \text{ mg g}^{-1}$. A capacidade de exaustão da coluna, definida como a quantidade máxima de analito que pode ser retido por unidade de massa da fase sólida é obtida quando a razão C/Co adquire o valor de uma unidade. Na Figura 32, é possível verificar que o emprego de 350 mL de volume de solução de chumbo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ são suficientes para saturar os sítios de ligação do IIP saturação dos sítios, refletindo num valor de capacidade máxima de adsorção sob condições dinâmicas de $3,5 \text{ mg g}^{-1}$.

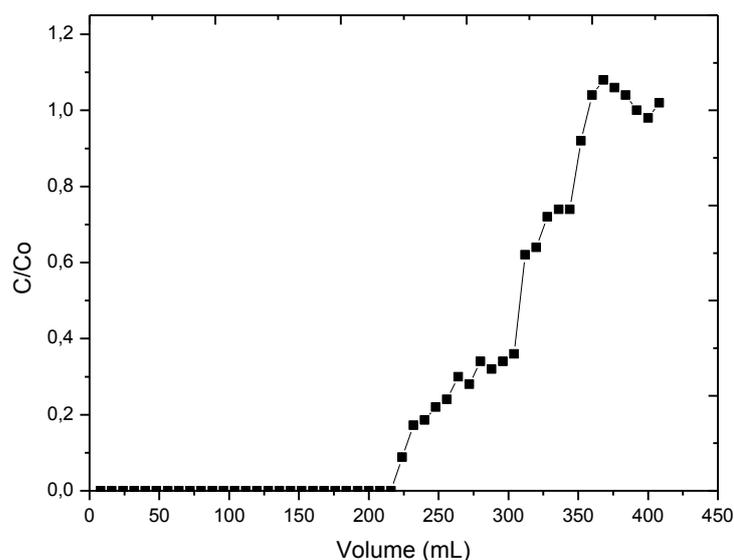


Figura 32 - Curva de *Breakthrough*

5.9 Propriedades termodinâmicas

Os parâmetros termodinâmicos, variação da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), foram obtidos por meio das equações 6 e 7 (GONÇALVES et al., 2008; GUERRA et al., 2008).

Os parâmetros entalpia e entropia foram determinados pelo gráfico $\ln K_d$ versus $1/T$ pela linearização da equação van't Hoff. A representação gráfica da equação de Van't Hoff relativa aos estudos de adsorção sob diferentes temperaturas (278,15; 302,15; 308,15; 318,15; 328,15 e 358,15K) é apresentada da Figura 33. Os valores obtidos através dos cálculos envolvidos podem ser observados na Tabela 18.

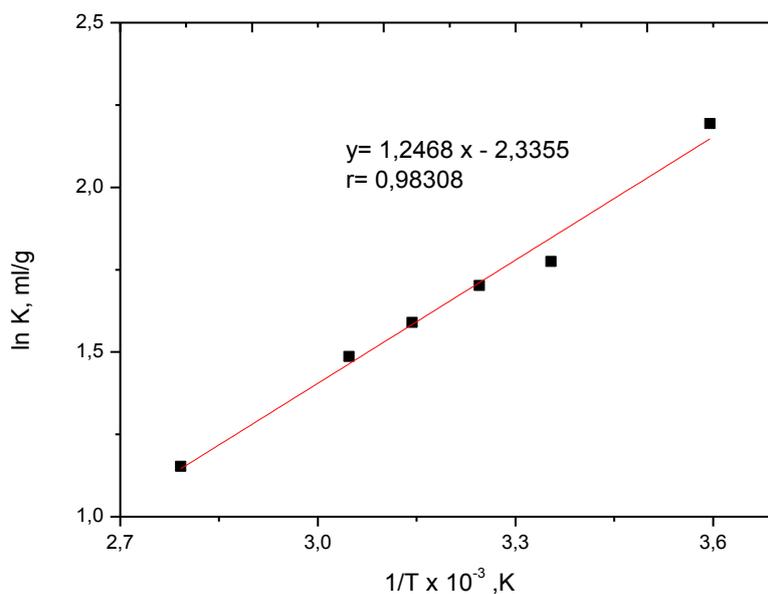


Figura 33 - Linearização da equação de Van't Hoff

Tabela 18 - Valores da variação da energia de Gibbs, relacionados à constante (k) e aos valores de variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) obtidos experimentalmente.

$K_d (L.g^{-1})$	$\Delta G (kJ.mol^{-1})$	$\Delta H (J mol^{-1})$	$\Delta S (K^{-1}Jmol^{-1})$
6,001	-16,23	-10,37	-19,417

O cálculo da variação de energia livre de Gibbs (ΔG) foi efetuado a partir da equação 7 utilizando como temperatura de trabalho 302,15 K.

Os valores de ΔG obtidos foram negativos, o que indica a espontaneidade do processo adsorptivo. A partir da análise do valor de ΔH obtido, (-10,37 $kJ.mol^{-1}$), o processo de remoção de íons Pb^{2+} pelo IIP foi considerado exotérmico, ou seja, não é necessária a adição de energia para que as moléculas do adsorvato unam-se ao adsorvente. Enquanto que o valor da ΔS encontrado foi de (-19,417 $J.mol^{-1}$), indicando que a entropia do sistema diminui, pois o analito é transferido da solução para superfície do adsorvente, causando um ordenamento do sistema. Vale ressaltar que o fator entálpico (ΔH) é mais favorável que o fator entrópico (ΔS) confirmando que a reação é espontânea mesmo quando a variação de entropia é negativa (ÖZACAR; ENGIL, 2003; GONÇALVES et al., 2008).

5.10 Exatidão do Método e Aplicação em Amostras

A exatidão do método foi estudada paralelamente à análise de amostras de água de diferentes composições e biológicas (urina) por meio de testes de adição e recuperação. Amostras de água de torneira, água do mar simulada e água mineral e a amostra de urina foram enriquecidas com quantidades conhecidas de chumbo, a saber, $15 \mu\text{g L}^{-1}$, com posterior ajuste do pH 6,46 com solução tampão $0,009 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato. Como pode ser constatado na Tabela 19, a exatidão do método é assegurada para todas as amostras ambientais e biológica analisadas com base nos percentuais de recuperação (103, 92,7, 108,7 a 96,0). Além destas amostras avaliou-se a aplicabilidade do método para amostra Proteína de Peixe. A exatidão foi assegurada a partir da concordância (Teste *t* pareado com intervalo de confiança de 95%), e os resultados obtidos pelo método com aquele definido pelo material certificado de referência também atesta a exatidão para estes tipos de amostras (Tabela 20).

Tabela 19 - Determinação de chumbo em amostras de água mineral, de torneira e mar simulada e amostra de urina

Amostras	Concentração de CHUMBO adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de CHUMBO encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de mineral*	0	<LD	-
	15	$15,4 \pm 0,35$	103,0
Água de torneira*	0	<LD	-
	15	$13,9 \pm 1,02$	92,7
Água de Mar (simulada)*	0	<LD	-
	15	$16,3 \pm 0,25$	108,7
Urina*	0	<LD	-
	15	$14,4 \pm 1,25$	96,0

*amostras enriquecidas com $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão. (n=3)

Tabela 20 - Determinação de chumbo em material certificado de referência.

Material certificado	Valor certificado (mg.kg⁻¹)	Valor encontrado pelo método (mg.kg⁻¹)	Recuperação (%)
Lobster Hepatopancreas- Dorm 3	0,395 ± 0,050	0,370± 0,031	93,7

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão. (n=3)

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi sintetizado um polímero híbrido orgânico-inorgânico visando seu uso para pré-concentração seletiva de íons chumbo utilizando 1-vinilimidazol monômero funcional. Com base nos coeficientes de seletividade relativa, constatou-se que o IIP exibiu melhor seletividade para os íons Pb^{2+} em relação ao Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , os quais possuem propriedades químicas similares, tais como, raio atômico, número de oxidação. A caracterização do adsorvente por meio de espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura foi útil para avaliar as diferenças morfológicas e estruturais entre polímeros IIP e NIP.

O estudo das isotermas de adsorção mostrou que o melhor modelo para o material adsorvente foi o modelo não linear de Langmuir - Freundlich sugerindo que o material contém sítios heterogêneos isso ocorre devido à saturação da coluna, onde todos os sítios seletivos já estão preenchidos com íons Pb^{2+} ocorrendo à ligação em sítios não-seletivos, nos grupos siloxanos. O valor de capacidade máxima adsortiva foi de $7,60 \text{ mg g}^{-1}$ dos íons Pb^{2+} no IIP. Os estudos cinéticos de adsorção apontaram que a adsorção de Pb^{2+} no IIP segue a cinética de pseudo-primeira ordem, mostrando que a interação ocorre preferencialmente em um único tipo de sítio seletivo.

No tocante a aplicabilidade do método analítico desenvolvido constatou-se que o sistema de pré-concentração foi empregado com sucesso para a determinação de Pb^{2+} em amostras aquosas por TS-FF-AAS, bem como em amostras de águas, biológicas e de proteína de peixe. De acordo com os respectivos limites de detecção e quantificação de $0,75$ e $2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, o método proposto pode ser empregado com sucesso para o monitoramento de chumbo em amostras naturais e salinas, bem como amostras de urina, sem qualquer prévio tratamento. Vale ressaltar que durante a realização dos experimentos foi utilizada a mesma coluna, mostrando a sua durabilidade ao longo do trabalho.

Por fim, com os resultados obtidos neste trabalho evidencia-se que a técnica de impressão iônica em materiais híbridos, demonstra-se promissora para a concepção de métodos de pré-concentração de íons metálicos visando o aumento de sensibilidade e seletividade de técnicas analíticas.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Consulta Pública nº 89, de 13 de dezembro de 2004. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8998-1-0%5D.PDF> Acesso em: 23 abril 2010.

AL-KINDY, S. et al. Molecularly imprinted polymers and optical applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 291-309, 2000.

AMIRAV, L. et al. A spray-based method for the production of semiconductor nanocrystals. **Journal Physical Chemistry B**, v. 109, p. 957-960, 2005.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendation for definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. 112, p. 199-204, 1987.

ANDERSSON, L. I. et al. Mimics of the binding sites of opioid receptors obtained by molecular imprinting of enkephalin and morphine. **Biochemistry**, v. 92, p. 4788–4792, 1995.

ANTONIO, P. et al. Adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms. **Talanta**, v. 64, p. 484-490, 2004.

ANTONIO, P. et al. Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 24-28, 2007.

AROGUZ, A. Z. Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600°C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). **Journal of Hazardous Materials B**, v. 135, p. 100-105, 2006.

AVILA, T. C. et al. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré- concentração seletiva on-line de íons cobre. **Química Nova**, v. 33 p. 301-309, 2010.

AZEVEDO, F. A. et al. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**, Atheneu: São Paulo, 2003.

BARBOSA, A. F. et al. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 71, p. 1512–1519, 2007.

BAYTAK, S.; TURKER, R. T. Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 129, p. 130–136, 2006.

BERIJANI S. et al. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1123, p. 1-9, 2006.

- BERRUETA, L. A. et al. A Review of solid phase extraction: Basic principles and new developments. **Chromatographia**, v. 40, p. 474-483, 1995.
- BEZERRA, M. A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama**. 2003. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.
- BRINKER, C. J.; SCHERER G. W. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic Press**, San Diego, California, 1990.
- BURHAM, N. Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam. **Desalination**, v. 249, p. 1199–1205, 2009.
- CALVO-MUNOZ, M. L. et al. Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol-gel materials: kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 87, p. 173-183, 2002.
- CAMEL V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta B**, v. 58, p.1177–1233, 2003.
- CARO, E. et al. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 143-153, 2006.
- CASSELLA, R. J. et al. Flow injection determination of cobalt after its sorption onto polyurethane foam loaded with 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC). **Talanta**, v. 54, p. 61-67, 2001.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas**. São Paulo, CETESB, 2001.
- CHANG, T. C. et al. Organic-inorganic hybrid materials 7: characterization and degradation of polyvinylimidazole-silica hybrids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, p. 317-322, 2000.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (BRASIL). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>. Acesso em: 25 abril 2010.
- CORMACK, P.A.G.; ELORZA, A.Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization. **Journal of Chromatography B**, v. 804, p. 173-182, 2004.
- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.
- DAI, S. et al. Hierarchically imprinted sorbents for the separation of metal ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 982-993, 2000.

- DAI, S. Hierarchically imprinted sorbents. **Chemistry European Journal**, v. 7, p. 763- 768, 2001.
- DAKOVA, I. et al. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. **Talanta**, v. 78, p. 523-529, 2009.
- DENIZLI, A. et al. Synthesis and characterization of poly(hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-(l)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, p. 448-454, 2005.
- DUDKA,S.; MILLER, W. P. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. **Journal of Environmental Science and Health Part-B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 34, p. 681-708, 1999.
- ELÇI, L. et al. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. **Talanta**, v. 44, p. 1017-1023, 1997.
- ELSEN, C. et al. Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb²⁺ ions. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 2464–2470, 2009.
- EL-SHEIKH, A. H. et al. Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 604, p. 119 - 126, 2007.
- ENSAFI, A. A.; ZENDEGI, A. S. On-line separation and preconcentration of lead(II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 554–559, 2008.
- ESTEVEES, A. C. C. et al. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.
- FANG, Z. et al. Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction. **Talanta**, v. 38, p. 613-619, 1991.
- FARRUSSENG, D. et al. Investigation of sol-gel methods for the synthesis of VPO membrane materials adapted to the partial oxidation of n-butane. **Catalysis Today**, v. 56, p. 211-220, 2000.
- FERREIRA, S. L. C. et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 358-367, 2007.
- FERREIRA, S. L. C. et al. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimization of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 443-449, 2003.

- GAMA, E. M. et al. Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, p. 757-762, 2006.
- GÁSPÁR, A.; BERNDT, H. Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the $\mu\text{g/l}$ concentration range. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 587-597, 2000.
- GONÇALVES, M. et al. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v. 31, p. 518-522, 2008.
- GROTTI, M. et al. A new nebulization device with exchangeable aerosol generation mode as a useful tool to investigate sample introduction processes in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 1001-1006, 2004.
- GUERRA, D. L. et al. Application of Zr/Ti-PILC in the adsorption process of Cu(II), Co(II) and Ni(II) using adsorption physico-chemical models and thermodynamics of the process. **Química Nova**, v. 31, p. 353-359, 2008.
- GUPTA, V. K. et al. Removal of reactofix navy blue 2 GFN from aqueous solution using adsorption techniques. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 326-332, 2007.
- GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. **Química Nova**, v. 14, p. 175-178, 1991.
- HAMMED, B. H. et al. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p. 111-119, 2007.
- HAN, R. et al. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 266-271, 2005.
- HASANY, S. M. et al. Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution. **Talanta**, v. 54, p. 89-98, 2001.
- HAUPT, K. Imprinted polymers: the next generation. **Analytical chemistry**, v. 1, p. 376 – 383, 2003.
- HAUPT, K. Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. **Analyst**, v. 126, p. 747–756, 2001.
- HAUPT, K; MOSBACH K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 2495-2504, 2000.
- HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
- HIRATSUKA, R. S. et al. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.
- HOFFMANN, F. et al. Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

- JAIN, V. K. et al. Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper(II), zinc(II) and lead(II). **Talanta**, v. 45, p. 397-404, 1997.
- JORABCHI, K. et al. Chemical reaction interface mass spectrometry with high efficiency nebulization. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 5402-5406, 2005.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 511-525, 1996.
- KARAFAG, D. et al. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, p. 604-609, 2006.
- KHORRAMI, A. R. et al. Determination of ultra trace amounts of cobalt and nickel in water samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry after preconcentration on modified C18-silica extraction disks. **Microchemical Journal**, v. 84, p. 75-79, 2006.
- KULICHENKO, S. A. et al. Micellar extraction preconcentration of silver with thiazolylazo reagents into a nonionic surfactant phase at cloud point. **Journal of Analytical chemistry**, v. 66, p. 940-945, 2007.
- KUMAR, M. et al. Pyrogallol Immobilized Amberlite XAD-2: A Newly Designed Collector for Enrichment of Metal Ions Prior to their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 137, p. 127-134, 2001.
- LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Paulo: Rima, 2004. v. 4, p. 1-56.
- LARSEN, V. J.; SCHIERUP, H. H. The Use of straw for removal of heavy metals from waste water. **Journal of environmental Quality**, v. 10, p. 188-193, 1981.
- LEMOS, V. A. et al. On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 613-619, 2008.
- LEMOS, V. A.; BALIZA, P. X. Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. **Talanta**, v. 67, p. 564-570, 2005.
- LI, Y. et al. On-line hyphenation of capillary electrophoresis with flame-heated furnace atomic absorption spectrometry for trace mercury speciation. **Electrophoresis**, v. 26, p. 661-667, 2005.
- LIU, R.; LIANG, P. Determination of trace lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 166-171, 2008.

LIU, W.; LEE, H. K. Continuous-Flow microextraction exceeding 1000-Fold concentration of dilute analytes. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 4462-4467, 2000.

LIU, Y. et al. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, p. 85-91, 2005.

LIVAGE, J. et al. Sol-gel chemistry of transition-metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259-341, 1988.

LU, Y.; YAN, X. An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 453-457, 2003.

MA, R. et al. Selective flow injection sorbent extraction for determination of cadmium, copper and lead in biological and environmental samples by graphite furnace atomic adsorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 293, p. 251-260, 1994.

MACDONALD, R. W. et al. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. **Science of the Total Environment**, v. 2, p. 92-234, 2000.

MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. P. Structures, properties and potential applications of Ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 371-377, 1998.

MAMMERI, F. et al. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3787-3811, 2005.

MARTIN-ESTEBAN, A. Molecularly imprinted polymers: New molecular recognition materials for selective solid-phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, p. 477-486, 2001.

MARX, A. et al. Immunoaffinity Chromatography of s-Triazines. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 267-278, 1995.

MATSUMURA, T. et al. Thermomechanical properties, phase structure, and conductivity of organic/inorganic hybrid material filled with a conductive filler. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 1980-1984, 2003.

MCLAUGHLIN, M. J. et al. Review: The behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. **Journal of Soil Research**, v. 34, p. 1-54, 1996.

MERCIER, G. et al. A Simple and fast screening test to detect soil polluted by lead. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 285-296, 2002.

MITTAL, A. et al. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 591-602, 2006.

MONTASER, A. et al. Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic and pneumatic nebulization. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 2660-2665, 1991.

NACANO, L. R. et al. Selective Sorbent Enrichment of Nickel Ions from Aqueous Solutions using a Hierarchically Hybrid Organic-Inorganic Polymer Based on Double Imprinting Concept. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 419-430, 2010.

NARIN, I. et al. SP70- α -benzoin oxime chelating resin for preconcentration–separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 113-119, 2007.

NARIN, I.; SOYLAK, M. Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration–flame atomic absorption spectrometry combination. **Analytica Chimica Acta**, v. 493, p. 205–212, 2003.

NISHIDE, H. et al. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. **Chemistry Letters**. v. 5, p. 169 – 174, 1976.

OCHI, M. et al. A Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids. **Polymer**, v. 42, p. 5151-5158, 2001.

OPAS/OMS – Organização Pan-Americana da Saúde / Organização Mundial da Saúde, p.2-10 (1999).

ÖZACAR, M. S.; SENGIL, A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal Hazardous Materials B**, v. 98 p. 211-224, 2003.

PARK, D. H. et al. The formation of metal (m=co(ii), ni(ii), and cu(ii)) complexes by aminosilanes immobilized within mesoporous molecular sieves. **Korean Chemical Society**, v. 20, p. 291-296, 1999.

PATEL, S. et al. Effect of acrylic copolymer and terpolymer composition on the properties of in-situ polymer/silica hybrid nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 927-936, 2006.

PEREIRA, G. M.; ARRUDA, M. A. Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v. 141, p. 115-131, 2003.

PEREIRA, M. G. et al. Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 515-521, 2004.

PICHON, V. et al. Preparation and Evaluation of Immunosorbents for Selective Trace Enrichment of Phenylurea and Triazine Herbicides in Environmental Waters. **Analytical Chemistry**, v. 67, p. 2451-2460, 1995.

PURVES, D. **Trace-element contamination of the environment**. Amsterdam: Elsevier, 1985. 243p.

PYRZYŃSKA, K.; WIERZBICKI, T. Preconcentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, p. 91–94, 2005.

QIAO, F. et al. Molecularly imprinted polymers for solid phase extraction. **Chromatographia**, v. 64, p. 625-634, 2006.

QUEIROZ, S. C. N. et al. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, p. 68-76, 2000.

QUINÁIA, S. P. et al. Preconcentration of lead complexed with O,O-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer. **Talanta**, v. 54, p. 687-696, 2001.

RAMAN, N. K.; BRINKER, C. J. Organic “template” approach to molecular sieving silica membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 105, p. 273-279, 1995.

RAMESH, A. et al. Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices. **Talanta**, v. 57, p. 243–252, 2002.

RAO, P. T. et al. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics. **Analytica Chimica Acta**, v. 578, p. 105–116, 2006.

RAO, P. T. et al. Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE). **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 23, p. 28-35, 2004.

RASPOTNIK, P. et al. Effects of matrix elements on the analyte emission signals in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a thermospray sample introduction system. **Applied Spectroscopy**, v. 56, p. 1000-1005, 2002.

REZAEI, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 1-9, 2006.

RHUE, R. D. et al. The fate and behaviour of lead alkyls in the environment – a Review. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 22, p. 169-193, 1992.

ROBINSON, J. W.; Observations in atomic absorption spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 465-469, 1962.

SANCHEZ, C. et al. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559-3592, 2005.

SANCHEZ, C. et al. Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 31-38, 2000.

SAYGI, K. O. et al. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. **Journal Hazardous Materials**, v. 153 p. 1009–1014, 2008.

SEGATELLI, M. G. et al. Cadmium Ion-Selective Sorbent Preconcentration Method using Ion Imprinted Poly(ethyleneglycoldimethacrylate-covinylimidazole). **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, p. 325-333, 2010.

SELLERGREN B. **Molecularly imprinted polymers-man made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry**. Ed. Tech Instrumental Analytical Chemistry, 2001.

SERRANO, V. G. et al. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulfurized activated carbon. **Water Research**, v. 32, p. 1-4, 1998.

SILVA, C. R. et al. Evaluation of the applicability and the stability of a C₁₈ stationary phase containing embedded urea groups. **Journal of Chromatography A**, v. 987, p. 139-146, 2003.

SILVA, J. B. B. da et al. On-line preconcentration with different solid adsorbents for lead determination. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 369, p. 657-660, 2001.

SILVEIRA, S.; SANTA ANNA, F. Poluição Hídrica, In: Sérgio Margulis Ed. Meio Ambiente Aspectos Técnicos e Econômicos. **Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada, IPEA**. Rio de Janeiro, p. 57-84, 1990.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7. ed. Flórida: Sauders College Publishing, 1996.

SOYLAK, M. et al. Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for lead determination by FAAS. **Talanta**, v. 65, p. 895–899, 2005.

SPIVAK, D. A.; Optimization, evaluation, characterization of molecularly imprinted polymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 57, p. 1779-1794, 2005.

STALIKAS, C. D. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, p. 343-355, 2002.

TABRIZI, A. B. Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper(II) determination in water samples and parenteral solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 139, p. 260-264, 2007.

TAKEUCHI, T.; HAGINAKA J. Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers. **Journal of Chromatographia B**, v. 728, p. 1-20, 1999.

TARLEY, C. R. T. et al. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de mip (“molecularly imprinted polymers”) em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, p. 1076-1086, 2005.

- TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Online Coupling of a flow injection system to TS-FF-AAS for preconcentration and determination of lead in water and vegetables. **Analytical Letters**, v. 38, p. 1427-1443, 2005.
- TEIXEIRA, V. G. et al. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.
- TEWARI, P. K.; SINGH A.K. Amberlite XAD-7 impregnated with Xilenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II) e Co(II) ions prior to their determination by flame AAS. **Fresenius's Journal Analytical Chemistry**, v. 367, p. 562-567, 2000.
- TUZEN, M. et al. Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, p. 101-108, 2005.
- UMPLEBY, R. J. et al. Characterization of the heterogeneous binding site affinity distributions in molecularly imprinted polymers. **Jounal Chromatography B**, v. 804, p. 141-149, 2004.
- VANHOE, H. et al. Thermospray nebulization as sample introduction for inductively-coupled plasma-mass spectrometry. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, p. 815- 821, 1994.
- VILAR, V. J. P. et al. Equilibrium and kinetic modeling of Cd(II) biosorption algae Gelidium and agar extraction algal waste. **Water Research**, v. 40, p. 291-302, 2006.
- WANG, G. et al. Funcionalized mesoporus materials with improved adsorption capacity and release for different drug molecules: A comparative study. **Journal of solid state chemistry**, v. 182, p. 1649-1660, 2009.
- WANG, S.; ZHANG, R. Column preconcentration of lead in aqueous solution with macroporous epoxy resin-based polymer monolithic matrix. **Analytica Chimica Acta**, v. 575, p. 166-171, 2006.
- WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 306-314, 2007.
- WANG, Z. et al. Flow injection on-line solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of (ultra)trace rare earth elements in environmental materials using maleic acid grafted polytetrafluoroethylene fibers as sorbent. **The Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 17, p. 1258-1264, 2006.
- WARDENCKI, W. et al. Trends in solventless sample preparation techniques for environmental analysis. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 275-288, 2007.
- WEI, J. et al. Naturally and externally pulsed electrospray. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 21, p. 148-162, 2002.
- WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2nd ed. VCH, Deerfield Beach, Weinheim, 1999.

WEN J.; WILKES G. L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. **Chemistry of Material**, v. 8, p. 1667-1681, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines to Drinking Water Quality, Health Criteria and Other Supporting**, 2004. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/>. Acesso em: 30 abril 2010.

YAN, M.; RAMSTRÖM, O. **Molecularly Imprinted Materials-Science and Technology**, Marcel Dekker, New York, 2005.

YANG, J. et al. A new molecularly imprinted polymer for selective extraction of cotinine from urine by solid-phase extraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, p. 761-768, 2006.

YOUSEFI, S. R. et al. Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. **Talanta**, v. 80, p. 212-217, 2009.

ZHANG, X. et al. Thermospray sample introduction to atomic Spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 66 p. 17-53, 2000.

ZHAO E. et al. Application of a single-drop microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in juice. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, p. 269-273, 2006.

ZOPPI, R. A. et al. Porous poly(L-lactide) films obtained by immersion precipitation process: morphology, phase separation and culture of VERO cells. **Polymer**, v. 40, p. 3275-3289, 1999.

ZOUGAGH, M. et al. Application of Doehlert matrix and factorial designs in the optimization of experimental variables associated with the on-line preconcentration and determination of zinc by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 1589-1594, 2000.

